

SÉRIE A, n° 173

N° D'ORDRE : 195

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Lazare SILBERSTEIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SOUFRE DANS LE SOL ET
CHEZ LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 AVR, devant la Commission d'examen.

Président : M. GABRIEL BERTRAND

Examineurs : { M. FREUNDLER
M. COMBES

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1928

SÉRIE A, n° 173
N° D'ORDRE : 195

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Lazare SILBERSTEIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SOUFRE DANS LE SOL ET
CHEZ LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 AVR, devant la Commission d'examen.

Président : M. GABRIEL BERTRAND

Examineurs : { M. FREUNDLER
 { M. COMBES

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MEDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
G. SAGNAC.

	ÉMILE PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT	Minéralogie.
	H. ANDOYER	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	L. MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	H. ABRAHAM	Physique.
	M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
	E. CARTAN	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE	Physiologie générale.
<i>Professeurs</i>	E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
	A. COTTON	Physique générale.
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
	R. LESPIEAU	Théories chimiques.
	E. RABAUD	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER	Physiologie comparée.
	E. BLAISE	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD	Botanique.
	P. MONTEL	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT	Anatomie et Histologie comparées.
	O. DUBOSCQ	Biologie maritime.
	G. JULIA	Mathématiques générales.
	A. JOB	Chimie générale.
	A. MAILHE	Étude des combustibles.
	L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.
	Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.
	Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
	Ch. JACOB	Géologie.



E. HÉROUARD	Zoologie.	E. DARMOIS	Physique.
E. PÉCHARD	Chimie (Enst P.C.N.).	C. BRUHAT	Physique.
V. AUGER	Chimie analytique.	H. MOUTON	Chimie physique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET	Physique.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
C. MAUGUIN	Minéralogie.	A. DUFOUR	Physique (P.C.N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DEREIMS	Géologie.	L. DUROYER	Optique appliquée.
R. DONGIER	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.)
A. DENJOY	Calcul différ ^l et intégr ^l .	A. DEBIENNE	Radioactivité.
H. BÉNARD	Physique (P.C.N.).		

Secrétaire Daniel TOMBECK

A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Directeur de l'Institut Pasteur

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut et de l'Académie d'Agriculture
Professeur à la Faculté des Sciences
Chef de Service à l'Institut Pasteur

Hommage de reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU SOUFRE DANS LE SOL
ET CHEZ LES VÉGÉTAUX

INTRODUCTION

Après que Liebig et ses devanciers, principalement Lavoisier et de Saussure, eurent montré que les végétaux puisent leurs aliments dans l'atmosphère et dans les composés minéraux du sol, le problème de la nutrition minérale des plantes reçut une vive impulsion et ne cessa de retenir vivement l'attention des physiologistes.

Parmi les savants qui, dans la suite, augmentèrent le plus notre connaissance du rôle des substances minérales dans la vie des végétaux il faut citer : Sachs, Boussingault, G. Ville, Pasteur, Raulin, Déhérain et G. Bertrand.

Pour déterminer le nombre des éléments qui interviennent dans la biologie des plantes on a surtout recours à deux méthodes : la méthode analytique et la méthode synthétique qui se complètent l'une l'autre.

La première de ces méthodes consiste à caracté-

riser chimiquement les substances qui entrent dans une plante donnée, ayant vécu dans un milieu naturel.

On conçoit aisément que les indications fournies par cette méthode sont tout à fait insuffisantes pour établir soit la quantité utile, soit le rôle des différents éléments dans la vie des plantes.

Pour arriver à ce dernier but on s'adresse à la méthode synthétique.

Cette méthode consiste à cultiver un végétal dans un milieu artificiel de composition bien définie.

En ajoutant différents éléments constitutifs à ce milieu artificiel ou en les supprimant, on peut juger du degré de nécessité de chacun d'eux.

La méthode analytique nous a permis de déceler jusqu'ici chez les êtres vivants une trentaine de corps simples.

Certains de ces corps y sont présents en forte proportion et concourent, par les composés qu'ils forment, à l'édification des tissus ; d'autres, au contraire, ne s'y trouvent qu'en quantités extrêmement faibles.

En considérant leur rôle physiologique G. Bertrand a proposé d'appeler ces deux groupes de corps : éléments plastiques et éléments catalytiques, sans donner cependant à cette classification un sens absolu, certains éléments étant à la fois plastiques et catalytiques.

Parmi les éléments plastiques on trouve : C, H, O, N, P, S, Cl, Si, Ca, Mg, K et Na.

Les éléments catalytiques comprennent : Fe, Mn, Bo, Cu, Fl, I, etc.

La plupart des éléments plastiques sont depuis longtemps reconnus indispensables à la vie, mais le rôle des éléments catalytiques, ou « infiniment petits chimiques » (1) a été ignoré jusqu'à ces dernières années.

La remarquable découverte de G. Bertrand du rôle essentiel du manganèse dans les phénomènes d'oxydation de la laccase a orienté la physiologie expérimentale dans une voie nouvelle et fut le point de départ de nombreux travaux.

Citons les belles recherches de ce savant sur le rôle physiologique important que joue le manganèse dans le développement de l'*Aspergillus niger*. Mentionnons aussi celles de Javillier sur le zinc chez les végétaux ; d'Agulhon sur le bore ; de Mlle Robert sur le calcium ; de G. Bertrand et Mme Rosenblatt sur le manganèse ; de G. Bertrand et Mokragnatz sur le nickel et le cobalt ; de Delezenne, Bertrand et Vliadesco, Bertrand et Benzon sur le zinc chez les animaux ; de Bertrand et Medigreceanu sur le manganèse ; de Bertrand et Machebœuf sur le nickel et le cobalt ; de Bertrand et Nakamura d'abord sur le fer et le zinc puis sur le nickel et le cobalt, etc.

Ces travaux ont une grande valeur non seulement pour la biologie générale, mais également pour la biologie appliquée.

1. Selon l'expression imagée donnée par G. Bertrand.

Ainsi, l'agriculture, partie importante de cette dernière, en a largement bénéficié.

Au Congrès de Chimie appliquée, tenu à Berlin en 1903, G. Bertrand proposa l'emploi des éléments catalytiques comme engrais complémentaires.

Sous cette impulsion de nombreuses études expérimentales ont été entreprises un peu partout.

Ces expériences ont mis nettement en évidence l'action favorable des engrais catalytiques sur la croissance des plantes.

Ces études sont à peine ébauchées et un large champ inexploré est encore ouvert aux chercheurs.

Quoique l'étude des engrais plastiques soit très avancée il y a aussi dans ce domaine de grandes lacunes à combler. On considère les engrais azotés, phosphatés et potassiques comme les seuls dignes d'intérêt, et on s'occupe très peu de certains autres.

Ainsi, on n'a certainement pas attaché, jusqu'ici, à l'emploi du soufre comme engrais, toute l'attention qu'il aurait fallu. Pourtant le rôle de ce corps, au point de vue du développement des végétaux, est aussi important que celui du phosphore et du potassium.

En effet, cet élément se trouve dans toutes les cellules des plantes, dans des combinaisons très importantes pour l'accomplissement des phénomènes vitaux. C'est ainsi qu'il forme environ un centième du poids des matières protéidiques. Sans soufre, il

ne peut donc y avoir de protoplasma, partant, pas de cellule vivante.

La quantité de soufre nécessaire aux plantes est loin d'être minime. La plupart des plantes contiennent une partie de soufre pour trois de phosphore, mais il y a des espèces qui renferment autant, et même plus de soufre que de phosphore. Comme il y a des terres très pauvres en ce métalloïde, il faut donc, sion veut obtenir de bonnes récoltes, en ajouter sous une forme convenable. Mais, comme nous l'avons déjà dit, on ne se préoccupe pas de cet engrais.

Si on cherche l'origine de cette insouciance, on la trouve sans doute dans le fait que l'on ne disposait jusqu'ici que de méthodes très imparfaites ou trop difficiles à appliquer aux recherches de chimie agricole. C'est ainsi que pour le dosage du soufre dans les végétaux on employait des méthodes qui ne donnaient jamais la totalité de ce métalloïde.

On croyait donc que les plantes étaient pauvres en soufre, et que par conséquent le sol en contenait suffisamment pour subvenir à leurs besoins. Mais cette opinion ne reposait sur aucune donnée quantitative.

Pour essayer de combler les lacunes signalées ainsi que pour compléter les connaissances que nous avons sur l'influence du soufre chez les végétaux, M. le Professeur G. Bertrand nous a incité à étudier ce métalloïde dans le sol et chez les végétaux.

Nous nous sommes efforcé d'apporter une contri-

bution utile, aussi faible soit-elle, à cette étude.

Certaines de ces recherches ont déjà été publiées par M. G. Bertrand et nous-même. Nous les mentionnerons au cours de notre travail.

Cette thèse comprend trois parties :

La première traite des méthodes de dosage du soufre. Après un exposé de méthodes existantes, suivies de notes critiques, nous nous attachons spécialement à la méthode employée au cours de ce travail.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du soufre dans le sol.

Après avoir résumé l'évolution et le rôle du soufre dans le sol, nous exposons les résultats de nos recherches sur la teneur en soufre total de la terre arable et sur les sulfates préexistants.

La troisième partie se rapporte à l'étude de la présence et de l'influence du soufre chez les végétaux.

Nous y mentionnons les travaux antérieurs au nôtre, et exposons les résultats de nos recherches sur le dosage du soufre chez un certain nombre de plantes supérieures, ainsi que l'influence de cet élément tant chez les végétaux inférieurs que chez les végétaux supérieurs.

C'est à la méthode synthétique que nous nous sommes adressé pour l'exécution de ces dernières recherches.

Nos recherches furent effectuées à l'Institut Pasteur dans le laboratoire de Chimie biologique, dirigé par M. le Professeur Gabriel Bertrand, Membre de l'Institut.

Nous nous félicitons d'avoir eu un maître aussi éminent pour guider nos recherches, et nous sommes heureux de lui adresser ici l'expression de notre profonde reconnaissance et notre gratitude pour l'excellent accueil qu'il nous a réservé ainsi que pour les précieux conseils qu'il n'a cessés de nous donner au cours de notre travail.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES DE DOSAGE DU SOUFRE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES ANTÉRIEURES

Toutes les méthodes de dosage du soufre dans les végétaux et dans les sols consistent à transformer, par oxydation, la totalité du soufre en acide sulfurique, puis à précipiter celui-ci sous forme insoluble de sel de baryum que l'on recueille et que l'on pèse.

Pour effectuer cette oxydation on dispose de nombreuses méthodes.

Nous ne citerons que les principales qu'on peut classer de la façon suivante :

- A.* — Méthodes par fusion à sec.
- B.* — Méthodes par combustion dans un courant d'oxygène.
- C.* — Méthodes par voie humide.

A. — Méthodes par fusion à sec.

a) Méthode classique au carbonate de sodium et au salpêtre.

Elle consiste à chauffer progressivement la substance avec un mélange de nitrate de potassium et de carbonate de sodium.

On chauffe d'abord très doucement, puis de plus en plus fort, jusqu'à fusion complète du mélange. On laisse refroidir, et on dissout le mélange salin. On transvase dans une capsule de porcelaine, on ajoute avec précaution un excès d'acide chlorhydrique, et on évapore à sec, au bain-marie. On reprend par l'eau, on filtre, et on précipite le liquide limpide à l'ébullition par le chlorure de baryum.

b) Méthode au bioxyde de sodium d'Asboth (5).

Dans un creuset en nickel, on mélange 1 gr. de substance pulvérisée avec 10 grammes de carbonate de sodium calciné ou, d'après Warunis (87) avec de l'hydroxyde de potassium, et 5 grammes de bioxyde de sodium, puis on chauffe le mélange sur une petite flamme, de façon qu'elle ne touche pas le creuset. Lorsque le mélange commence à fondre, on augmente la flamme et chauffe jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue limpide. On reprend par l'eau, on filtre la solution, on acidule par Hcl bromé et chasse le brome. On précipite ensuite par le chlorure de baryum.

c) Méthode de Liebig (85).

Dans un grand creuset en argent on fond un mélange de huit parties d'hydroxyde de potassium et d'une partie de salpêtre, en ajoutant un peu d'eau. On laisse refroidir, on ajoute la substance pesée et on chauffe progressivement, en agitant souvent avec un fil d'argent jusqu'à ce que la substance organique soit complètement attaquée. Après refroidissement, la masse fondue est dissoute dans l'eau; on acidule par l'acide chlorhydrique et on dose à l'état de sulfate de baryum.

Nous pouvons encore citer plusieurs méthodes de moindre importance :

Debus (33) oxyde par le chromate de potassium.

Stutzer (82) utilise le nitrate basique de calcium.

Russel (74) recommande l'oxyde de mercure.

Schreiber (77) opère en présence du nitrate de magnésium, de nitrate et d'hydroxyde de sodium.

Benedict (7) oxyde avec du nitrate de cuivre et du chlorate de potassium.

Toutes ces méthodes présentent l'avantage de n'exiger qu'un matériel simple, mais elles sont inexactes. En effet, les matières organiques d'une substance végétale ou d'une terre se décomposent et laissent échapper les composés sulfurés volatils ainsi que l'anhydride sulfureux et l'anhydride sulfurique bien avant que la matière oxydante ait pu réagir. Il en résulte, comme nous l'avons vérifié, qu'on

n'obtient jamais, par voie sèche, la totalité du soufre contenu dans un végétal ou dans une terre.

B. — Méthodes par combustion dans un courant d'oxygène

a) Méthode de Berthelot et André (8).

On brûle le produit préalablement desséché à 100 degrés dans un courant d'air, puis dans un courant d'oxygène, et l'on dirige les vapeurs de combustion sur une colonne de carbonate de sodium, qui retient les gaz sulfurés. On opère dans un tube de verre, chauffé au voisinage du rouge. Après combustion de la matière organique, on prolonge le courant d'oxygène et le chauffage afin de transformer en sulfates les sels alcalins sulfurés. Après refroidissement, on traite le contenu total du tube par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et l'on dose le soufre, passé en solution à l'état de sulfate *de Ba*.

Cette méthode a réalisé un gros progrès, mais elle est longue et délicate et ne se prête guère aux déterminations nombreuses que l'on peut avoir à faire au cours de recherches agricoles.

b) Méthode de Barlow (6).

Cette méthode qui ne diffère de la précédente que par le tube de combustion est également longue et délicate.

C. — Méthodes d'oxydation par voie humide.

Cette oxydation peut être réalisée de plusieurs manières : par l'acide nitrique fumant, l'eau régale, l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium.

La méthode qui donne les meilleurs résultats a été indiquée autrefois par Carius et est très employée en analyse organique élémentaire.

On oxyde par l'acide nitrique fumant, porté à une température relativement haute, dans un tube de verre scellé à la lampe.

Cette méthode est tout à fait précise, mais présente l'inconvénient d'avoir à détruire trop de matière organique pour obtenir peu de soufre. En outre, il faut avoir l'habitude de faire des tubes scellés.

CHAPITRE II

MÉTHODE EMPLOYÉE AU COURS DE CE TRAVAIL

Nous avons trouvé que la méthode proposée il y a une vingtaine d'années par G. Bertrand (11) sous le nom de méthode mixte (1), pour le dosage du soufre dans le caoutchouc et ses produits de manufacture, pourrait par sa simplicité et son exactitude, convenir le mieux au dosage du même élément dans les végétaux et dans la terre arable (15). Cette méthode consiste à transformer la totalité du soufre à l'état de sulfate alcalin en oxydant la substance à analyser, d'abord partiellement, par chauffage, en matras ouvert, avec un peu d'acide nitrique fumant, ce qui fixe la portion du soufre la plus volatile, puis complètement, après addition d'un excès de nitrates et de carbonates alcalins, par fusion dans un creuset de nickel. Voici les détails de l'opération :

Un échantillon de 5 grammes de terre fine séchée à l'air, ou d'un gramme d'une plante séchée à 100° est introduit dans un matras de Kjeldahl (d'environ 200 cmc.) avec 15 centimètres cubes d'acide nitrique

1. Parce qu'elle combine, d'une certaine manière, l'oxydation du métalloïde par la voie humide et par la voie sèche.

fumant (de densité 1,5), redistillé au laboratoire. On chauffe au bain-marie pendant une heure, en agitant de temps en temps, et l'on transvase le contenu du matras dans une capsule de porcelaine, en se servant d'un peu d'eau pour entraîner les dernières particules. On peut aussi effectuer cette attaque directement dans la capsule, en recouvrant avec un entonnoir d'un diamètre un peu inférieur à celui de la capsule. On lave alors soigneusement l'entonnoir avec un jet d'eau que l'on fait retomber dans la capsule, quand l'attaque est terminée.

On évapore au bain-marie jusqu'à ce que la masse ait atteint la consistance de la pâte. On verse, en remuant, une solution de carbonate de sodium à 100 grammes par litre, à l'aide d'une pipette graduée, jusqu'à cessation d'effervescence, c'est-à-dire jusqu'à neutralisation de l'acide. Il faut de 6 à 10 centimètres cubes de la solution dont le sel est ainsi transformé en nitrate. On ajoute un volume de la solution égal à celui déjà employé et l'on transvase le mélange dans un creuset de nickel d'une capacité de 75 centimètres cubes.

A ce moment, le creuset renferme le produit de l'attaque de la substance, une quantité de nitrate de sodium et de carbonate de sodium en proportions équimoléculaires, correspondant au volume de la solution alcaline ajoutée, et de l'eau. Il n'y a pas assez de mélange des deux sels pour assurer l'oxydation complète et la désagrégation de la substance dans la phase suivante de l'opération : il en faut environ 10 grammes.

On ajoute le complément sous forme d'un mélange équimoléculaire en poudre de nitrate de potassium et de carbonate de sodium. On évapore à sec au bain-marie, puis l'on chauffe jusqu'à fusion, dans un petit four électrique, en remuant de temps en temps la masse pâteuse avec un gros fil de fer ou de nickel.

Quand l'attaque est terminée, qu'il n'y a plus aucun dégagement de gaz carbonique, on laisse refroidir, on reprend par l'eau, on verse dans une capsule de porcelaine, on additionne de 20 centimètres cubes de solution concentrée d'acide chlorhydrique pur et l'on évapore à sec. On arrose avec 10 nouveaux centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on évapore encore une fois à sec. Ce double traitement a pour but de chasser l'acide nitrique et, en même temps, d'insolubiliser la silice. Il n'y a plus qu'à humecter d'acide chlorhydrique, à ajouter de l'eau, filtrer, et doser le soufre à l'état de sulfate de baryum, en prenant les précautions d'usage.

Une condition indispensable pour obtenir des résultats exacts est, comme G. Bertrand l'a démontré autrefois (11), d'écarter radicalement le chauffage au gaz de toutes les phases de l'opération. Sans cela, une quantité non négligeable du soufre des produits de la combustion viendrait se fixer sur le contenu de la capsule, du creuset et, plus tard, du gobelet dans lequel on fait la précipitation du sulfate de baryum. On obtiendrait ainsi des chiffres trop élevés. On pourrait même, par suite de cette

cause d'erreur, trouver du soufre quand il n'y en aurait pas.

Le chauffage au pétrole n'est pas non plus recommandable. Quant au chauffage à l'alcool, d'ailleurs coûteux, il est en général insuffisant pour assurer la fusion au creuset. Nous nous servons d'un bain-marie et d'un petit four chauffé électriquement. C'est seulement en opérant ainsi que l'on peut arriver à contrôler et à obtenir des réactifs assez purs pour entreprendre des recherches sérieuses.

Il nous paraît utile de donner ici quelques détails relatifs à la transformation d'un bain-marie ordinaire en bain-marie chauffé électriquement (1).

On prend un bain-marie de forme conique dont on entoure la partie inférieure cylindrique de 2 couches de papier d'amiante ; on enroule ensuite sur ce papier une dizaine de mètres d'un fil de maillechort isolé, de 0 mm. 35 de diamètre, dont les extrémités aboutissent à deux bornes en cuivre. On recouvre le fil de 2 nouvelles couches de papier d'amiante dans lequel on a ménagé deux trous circulaires pour le passage des bornes. Enfin pour protéger l'appareil et pour l'isoler plus complètement on recouvre le tout d'un cylindre de terre cuite préparé de la façon suivante :

On choisit un cylindre dont la longueur dépasse

1. Nous adressons tous nos remerciements à M. de Saint-Rat, Assistant à la Faculté des Sciences, pour les très utiles indications qu'il a bien voulu nous donner à propos de la construction de cet appareil.

d'un centimètre environ celle de la partie cylindrique du bain-marie ; on le divise en deux parties égales en le coupant avec un couteau ou une scie suivant deux génératrices diamétralement opposées ; dans une des moitiés on perce deux trous pour livrer passage aux bornes. On maintient le tout en place à l'aide d'une bande de cuivre dont les extrémités sont réunies par une petite vis à écrou. Les bornes de cuivre sont recouvertes par deux bornes de porcelaine auxquelles aboutissent les fils venant du rhéostat qui sert à régler l'intensité du courant. Enfin pour éviter toute perte de chaleur, on garnit extérieurement le fond du bain-marie d'une couche de bourre d'amiante que l'on maintient par une rondelle de cuivre d'un diamètre légèrement supérieur à celui du fond.

Voici, à titre documentaire, les résultats obtenus dans une série comparative d'expériences faites à blanc, avec les réactifs seuls pris en mêmes quantités et traités de la même manière que dans les dosages sur des échantillons de 5 grammes de terre ou d'un gramme de plante :

A. — Chauffage électrique.

	SO ⁴ Ba pesé	Soufre correspondant
Expérience n° 1	0 mgr. 1	0 mgr. 015
Expérience n° 2	0 mgr. 0	0 mgr. 0

B. Chauffage au gaz

a) *Après un quart d'heure de fusion :*

Expérience n° 3	 3 mgr. 5	0 mgr. 48
Expérience n° 4	 3 mgr. 9	0 mgr. 54

b) *Après une demi-heure de fusion :*

Expérience n° 5	 4 mgr. 8	0 mgr. 66
Expérience n° 6	 4 mgr. 6	0 mgr. 63

S'il s'était agi de dosages dans la terre cela aurait conduit (en multipliant par 200) à des surcharges d'environ 0 gr. 10 de soufre par kilogramme de terre dans le cas des expériences 3 et 4 et de 0 gr. 13 dans celui des expériences 5 et 6. Les surcharges par kilogramme de plante aurait été 0 gr. 51 et 0 gr. 64 de soufre.

Ce sont là des erreurs en plus tout à fait inadmissibles lorsqu'on étudie des terres ou des plantes pauvres en métalloïde, comme il s'en présente quelquefois.

Nous donnons ici quelques résultats comparatifs obtenus avec une terre de jardin, terre relativement riche, par conséquent, en soufre et en matière organique et avec une plante (feuilles). Toutes les déterminations ci-dessous ont été faites en double, pour permettre de mieux apprécier le degré de précision de différentes méthodes.

**A. — Dosage du soufre total par la méthode décrite
(Méthode mixte)**

a) *Terre de jardin* :

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 1743	0 gr. 1761
Soufre % de terre sèche	0 gr. 5148	0 gr. 5201
en moyenne	0,5175	

b) *Plante (feuilles)* :

Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0344	0 gr. 0336
Soufre % de la plante sèche ...	0 gr. 4724	0 gr. 4614
en moyenne	0,4669	

B. — Perte de soufre par calcination à l'air.

a) *Terre de jardin* :

On calcine 5 grammes de terre au four à moufle, au rouge naissant. On ajoute après refroidissement 10 grammes d'un mélange équimoléculaire de nitrate et de carbonate de sodium ; on chauffe dans un creuset de nickel, au four électrique ; et l'on poursuit l'opération comme il a été décrit plus haut :

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 1019	0 gr. 1035
Soufre % de terre sèche	0 gr. 3009	0 gr. 3057
en moyenne	0,3033	
Perte % de soufre total	41,4	

b) *Plante (feuilles)* :

On incinère 1 gramme de plante sèche au four à moufle, et l'on poursuit l'opération comme pour la terre.

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0161	0 gr. 0165
Soufre % de plante sèche	0 gr. 2211	0 gr. 2261
en moyenne	0,2236	
Perte % de soufre total	52,1	

C. — Perte de soufre par calcination en présence d'un mélange de nitrate et de carbonate alcalins.

Cinq grammes de terre ou 1 gramme de plante ont été traités directement dans le creuset de nickel par le mélange équimoléculaire de nitrate et de carbonate (10 gr.). On a incorporé à la terre et à la plante environ les $\frac{4}{5}$ du mélange, le reste a servi de couverture :

a) *Terre de jardin* :

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 1535	0 gr. 1540
Soufre % de terre sèche	0 gr. 4533	0 gr. 4460
en moyenne	0,4497	
Perte % de soufre total	13,1	

b) *Plante (feuilles)* :

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0232	0 gr. 0223
Soufre % de plante sèche	0 gr. 3186	0 gr. 3062
en moyenne	0,3124	
Perte % de soufre total	33,1	

On voit par ces résultats à quelle perte importante on s'expose en employant pour le dosage du soufre dans la terre arable et dans les végétaux les méthodes B et C. Ce sont cependant ces méthodes auxquelles on a surtout eu recours jusqu'à présent.

DEUXIÈME PARTIE

LE SOUFRE DANS LE SOL

CHAPITRE PREMIER

ÉVOLUTION ET RÔLE DU SOUFRE DANS LE SOL

I. — Evolution du soufre dans le sol.

Le soufre libre ou combiné paraît subir une série de transformations dans le sol, où il est finalement converti en sulfates. Sous cette forme il est absorbé par les plantes. Ces faits étaient connus depuis longtemps, mais c'est seulement dans ces derniers temps que plusieurs chercheurs, en Europe et en Amérique, ont étudié le mécanisme de l'évolution du soufre dans le sol.

En 1912, Demolon (35) observe que le soufre est susceptible d'évoluer lentement, au moins dans certains sols, et de donner naissance à de petites quantités de sulfate. Un an plus tard, le même auteur, au cours de nouvelles expériences (36) sur deux terres peu calcaires maintenues à l'étuve à 20 degrés, confirme cette observation, mais l'oxydation cette fois

est plus élevée et atteint en quarante jours 7, 7 et 12, 4 % du soufre total.

Il montre en outre que ce phénomène est dû à un processus microbien, l'oxydation étant moins forte dans une terre non chauffée.

A peu près en même temps, Brioux et Guerbet (22, 23), constatent également, que le soufre introduit dans une terre est oxydé en acide sulfurique. Ils trouvent que l'oxydation est favorisée par la peptone, le carbonate de chaux, et retardée par les hydrates de carbone. Elle est presque nulle dans une terre stérilisée. Ils attribuent cette oxydation à l'activité de plusieurs espèces de bactéries. Ces auteurs obtiennent des résultats d'oxydation très supérieurs à ceux précédemment publiés : au bout de quinze jours 63, 4 % ; au bout de vingt-sept jours, 72,2 % du soufre (fleur de soufre) introduit est transformé en sulfate.

Lipman et ses collaborateurs dans leur étude sur l'oxydation du soufre dans le sol et ses effets sur l'assimilabilité des phosphates minéraux (54), démontrent aussi que cette oxydation est due aux micro-organismes.

Cet auteur (52) désigne ce phénomène d'oxydation sous le terme générique de « sulfofication ».

D'après Brown et Kellogg (24) le processus de sulfofication est sans aucun doute principalement de nature biologique, mais ils n'excluent pas pourtant une faible oxydation par voie chimique. D'autre part, ces auteurs trouvent que différents sols ont des

pouvoirs de sulfofication inégaux qui dépendent de leurs caractères physiques et de certaines méthodes de traitement.

En 1921, Martin (58) publie les résultats obtenus par l'incorporation au sol de soufre stérile et de soufre additionné de microorganismes produisant la sulfofication. Ces résultats montrent que le soufre ensemencé produit de plus grandes augmentations d'acidité dans le sol que le soufre stérile et entrave mieux la gale de la pomme de terre.

Récemment Shedd (78) confirme que le soufre est oxydé par les microorganismes.

Enfin Guittonneau (42, 43, 44) établit que divers microorganismes du sol sont capables de solubiliser le soufre élémentaire à l'état d'hyposulfites, et qu'une autre espèce microbienne transforme celui-ci en sulfates.

II. — Rôle du soufre dans le sol.

Le soufre a des effets multiples dans le sol.

Boullanger et Dugardin (21), étudiant le mécanisme de l'action fertilisante du soufre, ont montré que le rôle du soufre en fleur est dû à l'influence activante qu'il exerce sur les ferments nitrificateurs ainsi que sur les bactéries qui dégradent les matières azotées complexes à l'état d'ammoniaque.

De son côté Demolon (36) constate que l'action fertilisante du soufre est due en partie à son action sur les microbes du sol, et en partie aux propriétés

chimiques de l'acide sulfurique qui se forme graduellement et qui peut jouer le rôle de solubilisateur de certains éléments minéraux soit directement, soit indirectement par la formation de sulfate de chaux mobilisateur de la potasse.

Lipman et ses collaborateurs (55) dans une série d'expériences, concernant l'oxydation du soufre dans le sol et ses effets sur l'assimilabilité des phosphates minéraux, trouvent que le soufre oxydé en acide sulfurique rend ceux-ci solubles.

Ce fait fut ultérieurement confirmé par Brown et Warner (25), Ames et Richmond (3) et Shedd (79).

En 1919, Ames et Boltz (4) étudient l'effet dissolvant exercé sur la potasse et sur d'autres constituants du sol par l'oxydation microbiologique du soufre. Ils trouvent que cette oxydation augmente la quantité de potasse soluble dans l'eau.

Joffe et Mac Lean (49), de leur étude sur l'oxydation biochimique du soufre considérée comme un moyen d'améliorer les sols alcalins, tirent les conclusions suivantes :

1° Le soufre s'oxyde rapidement dans la première période de l'incubation ;

2° L'acide produit coagule les colloïdes, détruit l'imperméabilité des sols et permet ainsi au lessivage de se produire ;

3° Le traitement au soufre suivi du lessivage pourrait rendre productifs les sols alcalins les plus ingrats.

Lipman (53) considère également que le soufre

peut être employé pour améliorer les terrains alcalins. Il remarque en outre que le soufre crée des conditions d'acidité telles qu'elles empêchent le développement de certains champignons et particulièrement de certains organismes qui donnent aux plantes de graves maladies, comme la « gale des pommes de terre ».

CHAPITRE II

RECHERCHES PERSONNELLES SUR LE SOUFRE CONTENU DANS LA TERRE ARABLE

I. — Teneur en soufre total de la terre arable.

Nous avons vu dans le chapitre précédent quel rôle important le soufre joue dans le sol. Nous n'avons parlé que du rôle indirect qu'il joue vis-à-vis des plantes. Mais à ce rôle indirect il faut ajouter encore l'action directe qu'il est susceptible d'exercer en tant qu'aliment (1). En effet, toutes les plantes contiennent du soufre — certaines en quantité notable — et, par conséquent, elles doivent en trouver dans la terre pour arriver à un développement normal. Il s'agit donc de savoir si le sol contient vraiment une ample provision de composés du soufre. Malgré l'importance de l'acide sulfurique, la plupart des chimistes agricoles ne le dosent pas. Les agriculteurs ne s'en préoccupent pas davantage, et ne font pas usage intentionnellement d'engrais qui en renferment.

Comment expliquer cette négligence ?

Les agronomes considéraient généralement le

1. Voir III^e partie, chap. III.

soufre comme un élément dont toute terre arable est suffisamment pourvue pour les besoins des plantes cultivées.

De plus on ne disposait jusqu'ici, que de méthodes très imparfaites ou trop difficiles à appliquer aux recherches de chimie agricole. Les renseignements que l'on possède sur la teneur en soufre des végétaux, des sols et des engrais organiques sont donc erronés ou incomplets.

Faute de bases précises pour apprécier le problème, on se laisse aller à l'empirisme, et ceux, même, qui mettent en pratique les procédés modernes de culture ne connaissent pas toute l'importance du soufre. Ils en ajoutent inconsciemment des proportions élevées, soit à l'état de sulfate d'ammoniac ou de potassium, employés directement comme engrais potassique ou azoté, ou de sulfate de calcium, inévitablement contenu dans les superphosphates, soit encore à l'état de métalloïde, d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre au cours de certains traitements (12, 13).

En possession de la méthode simple et exacte exposée précédemment, nous avons déterminé la teneur en soufre total d'une cinquantaine d'échantillons de sols cultivés provenant de plusieurs régions de France (16). Ils ont été recueillis généralement entre la surface et la profondeur de 30 centimètres. Nous y avons ajouté un échantillon de terre, riche en matières organiques, provenant du jardin de l'Institut Pasteur.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Soufre en gr. par kgr. de terre fine supposée sèche
1. Institut Pasteur	5,175
2. Perriers-sur-Audelle (Seine-Inf ^{re})	1,438
3. — —	1,905
4. Heurteauville —	3,005
5. — —	1,507
6. Harfleur —	1,546
7. — —	1,744
8. Rouen —	1,102
9. Sotteville-les-Rouen —	0,912
10. Hautot-sur-Seine —	1,540
11. Sahurs —	1,176
12. Frauqueville	1,512
13. Saint-Riquiers-ès-Plains —	1,071
14. Gabbron —	1,475
15. Manéhouville —	1,068
16. Limégy —	1,107
17. Saint-Aubin-Epinay —	1,390
18. Arques-la-Bataille —	1,227
19. Eu —	1,531
20. Elbœuf-en-Bray —	1,140
21. Ladroc (Corrèze)	0,998
22. Gouézec (sol) (Finistère)	0,976
23. — (sous-sol) —	1,208
24. La forêt Landerneau —	1,078
25. Marais du Treffignat —	0,714
26. Loctudy —	0,928
27. Seaer —	0,626
28. Quimperlé —	0,496
29. Kebernès —	0,466
30. Saint-Gonlitz	0,526
31. Ergué-Gabéric —	0,508
32. Hermival-les-Vaux (Calvados)	0,312
33. Neuville —	0,571
34. Blangy-le-Château —	0,735
35. Rouvres —	0,496
36. Charbuy (Yonne)	0,694
37. — —	0,235
38. — —	0,476

		Soufre en gr. par kgr. de terre fine supposée sèche
39.	—	0,341
40.	Perrigny	0,226
41.	—	0,312
42.	La Chainette	0,576
43.	Beauvoisin (Gard)	0,368
44.	—	0,202
45.	Saint-Chaptes	0,626
46.	—	0,254
47.	—	0,438
48.	Aubord	0,306
49.	—	0,560
50.	—	0,282

Ces résultats montrent que les proportions de soufre contenues dans les terres cultivées françaises oscillent entre d'assez larges limites et s'abaissent quelquefois à des valeurs très basses.

Il est remarquable que ces proportions varient en quelque sorte par régions, les plus élevées dans la Seine-Inférieure, les plus faibles, dans le Gard. Il est non moins remarquable que les régions les plus riches en soufre sont aussi parmi les plus fertiles.

II. — Recherches sur les sulfates préexistants dans la terre arable.

Le soufre existe dans le sol sous des formes multiples (8). On trouve des sulfates préexistants, directement précipitables par le chlorure de baryum ; des composés éthers, comparables aux éthylsulfates et aux glycérisulfates ; des composés miné-

raux, tels que les sulfures, sulfites, hyposulfites ; des composés organiques : la taurine, la cystine, les acides sulfonés, l'albumine.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons dosé le soufre total qui représente l'ensemble de tous ces composés sulfurés.

Ici, nous nous proposons d'étudier les sulfates préexistants.

1^o Dosage des sulfates préexistants. — Difficulté de leur extraction.

Pour obtenir les sulfates préexistants nous avons épuisé un échantillon de terre avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique.

Nous avons opéré de la manière suivante sur la terre du jardin de l'Institut Pasteur, déjà analysée au point de vue du soufre total.

5 grammes ont été placés dans un ballon avec 100 centimètres cubes d'eau. On a ajouté assez d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser le calcaire, puis 2 centimètres cubes en excès. On a fait bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant. On a décanté le liquide sur un filtre, lavé avec de l'eau acidulée à 2 % d'acide chlorhydrique, de manière à recueillir 110 centimètres cubes dans lesquels on a précipité le soufre sulfaté par le chlorure de baruym, après neutralisation partielle avec de l'ammoniac.

Le filtre ayant servi à l'extraction précédente a été introduit dans le ballon avec la terre non entraî-

née ; on a ajouté 100 centimètres cubes d'eau contenant 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on a fait bouillir une demi-heure, filtré et dosé l'acide sulfurique comme ci-dessus.

Trois nouvelles extractions semblables ont été faites pour s'assurer que la terre ne contient pratiquement plus de sulfates.

Voici les chiffres obtenus, la série des opérations étant faite en double :

1° *Extraction :*

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0338	0 gr. 0326
Soufre % de terre sèche	0 gr. 0997	0 gr. 0962

2° *Extraction :*

Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0031	0 gr. 0029
Soufre % de terre sèche	0 gr. 0091	0 gr. 0086

3° *Extraction :*

Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0012	0 gr. 0011
Soufre % de terre sèche	0 gr. 0035	0 gr. 0032

4° *Extraction :*

Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0002	0 gr. 0003
Soufre % de terre sèche	0 gr. 0006	0 gr. 0009

5° *Extraction :*

Sulfate de baryum pesé	0 gr. 0002	0 gr. 0002
Soufre % de terre sèche	0 gr. 0006	0 gr. 0006

Les poids de sulfate de baryum obtenus dans les deux dernières extractions étant constants et à peu près de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, on peut conclure qu'il n'a pas fallu moins de trois extractions avec l'eau acidulée pour épuiser pratiquement les sulfates de la terre dans les con-

ditions où nous avons opéré. La quantité du soufre des sulfates préexistants serait alors très voisine de :

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
% de terre sèche	0 gr. 1129	0 gr. 1089
Soit, en moyenne.....	0,1109	

**2° Présence ordinaire du baryum,
et probablement du strontium, dans la terre arable.**

Nous nous sommes demandé quelle était la cause qui rendait l'extraction des sulfates difficile.

Nous l'avons tout d'abord attribuée surtout aux propriétés absorbantes de l'humus et de l'argile. Mais cette explication ne nous satisfaisant pas complètement, nous nous sommes demandé si cette difficulté d'extraction n'était pas due aussi dans une certaine mesure, à l'existence du sulfate de baryum (17, 18), qui, on le sait, est extrêmement peu soluble.

Notre supposition était d'autant moins invraisemblable que la présence de traces de baryum avait été signalée autrefois dans les roches primitives par Mitscherlich (62), par Dieulafait (37) et par Hillebrand (46), dans les roches calcaires par Engelbach (40), dans le grès bigarré des environs de Göttingen par Lutterkorth (56). En outre, de petites quantités du métal alcalino-terreux avaient été dosées dans 2 échantillons sur 3 de limon du Nil, par W. Knop (50).

Après divers essais, nous avons adopté la méthode

suivante pour effectuer le dosage du baryum dans la terre arable : un échantillon de 20 grammes de terre fine, séché à 100 degrés, est d'abord chauffé au rouge sombre pour détruire les matières organiques ; on le triture ensuite au mortier avec trois fois son poids d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium, on répartit la masse dans deux creusets de nickel de 125 centimètres cubes et l'on chauffe au four à moufle jusqu'à fusion que l'on maintient au moins une demi-heure, en remuant de temps en temps avec un gros fil de nickel. Après refroidissement, les creusets et leur contenu sont traités par l'eau distillée, dans une capsule de porcelaine, à la température du bain-marie, jusqu'à désagrégation complète de la matière fondue. On filtre et on lave le précipité pulvérulent, formé surtout de carbonates terreux, d'oxydes d'aluminium et de fer, avec une solution de carbonate de sodium au centième. Après dessiccation, on brûle le filtre et on traite le précipité dans une capsule de porcelaine, avec de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, afin d'insolubiliser la silice ; on humecte le résidu d'un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, filtre et lave la partie insoluble. La liqueur chlorhydrique, contenant la presque totalité du baryum est mise momentanément de côté ; la partie insoluble est au contraire séchée et traitée une seconde fois par fusion avec un mélange de carbonates alcalins. La liqueur acide, provenant de cette nouvelle attaque, est jointe à la première, ce qui en

porte le volume entre 100 et 125 centimètres cubes, enfin on ajoute 5 à 10 gouttes d'acide sulfurique au dixième ; le précipité de sulfate de baryum ne tarde pas à se former, mais on ne le recueille qu'après deux jours de repos, pendant lesquels on le met plusieurs fois en suspension.

Le précipité recueilli n'est pas du sulfate de baryum pur. Formé au sein d'une solution contenant divers sels et une quantité parfois assez forte de chlorure ferrique, il a entraîné une certaine proportion de métaux étrangers. Nous l'avons généralement purifié en le chauffant avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, évaporant presque à sec, ajoutant de l'eau et filtrant. Dans certains cas, nous avons recouru à une nouvelle attaque par fusion avec les carbonates alcalins, reprise du carbonate insoluble, mélangé d'oxyde de fer, par l'acide acétique dilué et reprécipitation par l'acide sulfurique.

Chaque précipité a été examiné séparément au spectroscope: La coloration verte de la flamme et les raies caractéristiques du baryum sont apparues avec la plus grande netteté.

Nous avons étudié la terre du jardin de l'Institut Pasteur, ainsi que 21 autres échantillons de terre arable provenant de diverses régions de France, d'Italie, du Danemark et de Serbie : nous y avons toujours trouvé du baryum.

Mais il y a plus. Dans certains cas, notamment dans celui de la terre de Saint-Chaptes (Gard) et, surtout, dans ceux des terres de Meules (Calvados)

et de Langlade (Gard), l'examen spectroscopique nous a révélé la présence du strontium.

Comme le sulfate strontique est environ 65 fois plus soluble dans l'eau que celui de baryum, il est très probable pour ne pas dire certain que du strontium devait exister dans un plus grand nombre de cas que ceux où nous l'avons trouvé.

La présence ordinaire du baryum et, probablement aussi, du strontium dans la terre arable explique de la manière la plus simple, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une composition exceptionnelle du sol, ou un apport de poussières du laboratoire durant les analyses, l'existence du baryum dans l'organisme des plantes constatée par Scheele (76), Forschammer (41), Eckard (39), Lutterkorth (56), Dworzak (38), Hornberger (47), Demarçay (34), et même à la fois du baryum et du strontium signalée par Headden (45).

Voici les résultats de nos dosages de baryum. Nous les présentons d'après la teneur croissante en métal :

	SO ⁴ Ba trouvé en mgr.	Baryum par kgr. en gr.	S corres- pondant par kgr.	Soufre total par kgr.	SBa pour 100 de S total
Perrigny, ferme du Verger (Yonne)	2,8	0,082	0,019	0,312	6,1
Auxerre, sol d'une aspergerie (Yonne) . .	3,3	0,097	0,023	0,235	10,0
Saint-Chaptes, oligocène (Gard)	4,9	0,144	0,034	0,626	5,4
Antibes, jardin de la villa Thuret	7,1	0,209	0,049	0,637	7,7
Institut Pasteur, jardin	7,4	0,218	0,051	5,175	1,0
Angouville (Calvados) arr. de Falaise . . .	7,7	0,226			
Neuville (Calvados) arr. de Vire	8,6	0,253	0,059	0,571	10,3
Pantchevo (Serbie)	9,0	0,265			
Meules, arr. de Lisieux (Calvados)	9,3	0,273			
Charbuy (Yonne)	9,8	0,288	0,067	0,694	9,7
Lestremeur, micachiste granulitique (Finistère)	10,0	0,294			
Quimper, champs d'expérience de la sta- tion	10,1	0,297			
Demouville (Calvados)	11,9	0,350			
Perrigny, terre forte (Yonne)	12,5	0,367	0,086	0,226	38,0
Beauvoisin, diluvion alpin (Gard)	13,8	0,406	0,095	0,368	25,8
Binnitze (Danemark)	14,1	0,415			
Rouvres, arr. de Falaise (Calvados)	17,6	0,517	0,121	0,496	24,4
Genolhac, granite désagrégé (Gard)	21,4	0,629			
Plomelin, micachiste granulitique (Finistère)	23,1	0,679			
Loctudy, granulite (Finistère)	26,1	0,767	0,179	0,928	19,3
Aquapendente (Italie)	28,2	0,829			
Langlade, alluvions anciennes (Gard) . . .	58,4	1,717	0,401	0,497	80,1

Ainsi, il y a le plus souvent quelques décigrammes de baryum combiné par kilogramme de terre arable et dans un des échantillons, pris au hasard, sur les 22 que nous avons analysés, il y a jusqu'à 1 gr. 7 de ce métal par kilogramme.

Pour un certain nombre de terres, nous avons calculé combien de soufre représenterait ce baryum s'il était tout entier à l'état de sulfate et nous avons comparé les chiffres ainsi obtenus avec les teneurs des mêmes terres en soufre total.

Si on admet, d'une part, que par suite des réac-

tions physico-chimiques et bactériennes qui s'accomplissent dans le sol, la totalité de baryum que nous avons dosé se transforme en sulfate, d'autre part, que la presque insolubilité de ce sel suffise à immobiliser l'action nutritive du soufre qui s'y trouve combiné, on constate qu'il ne manque pas de cas où il y a assez de baryum pour contrebalancer de 10 à plus de 35 % du soufre total. Pour la terre de Langlade ce rapport s'élève même à 80.

Dans la réalité, il n'est pas sûr que le phénomène atteigne ce degré de simplicité : une partie du baryum est peut-être retenue dans les particules des roches originelles sous d'autres formes que celle de sulfate, les plantes utilisent peut-être, dans une certaine mesure, le soufre combiné au baryum, mais, ce qui ne semble pas devoir être mis en doute, c'est qu'il y a souvent assez de baryum dans la terre arable pour exercer un pouvoir inhibiteur notable sur l'absorption du soufre par les racines.

TROISIÈME PARTIE

LE SOUFRE CHEZ LES VÉGÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

PRÉSENCE DU SOUFRE CHEZ LES VÉGÉTAUX

I. — Historique.

Le soufre était connu dès la plus haute antiquité. Mais le fait qu'il est un élément qui ne manque jamais dans les plantes fut reconnu relativement tard.

Davy (32), parlant dans sa *Chimie agricole* en 1819, de l'action du gypse écrit : « Les plantes auxquelles le corps dont il s'agit profite le mieux, en donnent constamment à l'analyse ; le trèfle et la plupart des fourrages artificiels en contiennent, mais il n'existe qu'en très petite quantité dans l'orge, le blé et le turneps ». Et plus loin : « Divers composés salins sont contenus dans les plantes, ou produits par leur incinération. Le sulfate de potasse est un de ceux qu'on rencontre le plus habituellement. »

En 1826, Berthier analysant des cendres de diverses espèces de bois (10), dit : « Toutes les cendres se composent de sels alcalins qui sont solubles dans l'eau et de matières insolubles. Les sels alcalins sont à base de potasse et de soude et contiennent de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique, de l'acide muriatique, un peu de silice et quelquefois une trace d'acide phosphorique. »

En 1856, Malaguti et Durocher (57), étudiant la répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal, trouvent que dans les cendres des végétaux herbacés, l'acide sulfurique est habituellement en proportion un peu plus faible que le chlore, et varie en général de 3 à 5 %. Mais ces auteurs observent qu'il y a des familles où il existe plus abondamment. Ainsi ils trouvent le rapport moyen de 6,19 % dans les cendres des crucifères ; de 6,01 chez les ombellifères ; de 6,42 chez les éricinées ; de 6,97 chez les euphorbiacées ; de 10,63 à 18,04 chez trois résédacées cueillies sur le schiste et sur le calcaire. Dans les arbres appartenant à diverses familles ils ont trouvé des proportions assez variables mais s'écartant rarement de 1 à 2 %.

Depuis cette époque, la question concernant la teneur et la répartition du soufre chez les végétaux a préoccupé beaucoup d'auteurs, et nous possédons à l'heure actuelle d'assez nombreux documents analytiques sur ce sujet.

Nous nous contentons de donner ici un résumé

des résultats les plus intéressants, tirés de la *Chimie agricole* d'André (2) et de *Biochemie der Pflanzen* de Czapek (31).

Dans les graines, on indique le plus souvent la teneur de 1 à 1,5 % en SO^3 du poids des cendres. Pourtant les fluctuations sont considérables. Citons quelques exemples : chanvre 0,2 % ; avoine 0,3 % ; blé d'été 0,3 % ; blé d'hiver 1,2 % ; seigle 1,4 % ; haricot blanc 3,3 % ; prunier 7,1 % ; moutarde noire 6,1 % ; moutarde blanche 8,2 %. La teneur élevée en soufre des crucifères est due à la présence des glucosides sulfurés. Une graine renfermera d'autant plus de soufre organique qu'elle sera plus riche en albuminoïdes ; cependant cette règle subit de nombreuses exceptions.

Dans les organes souterrains, tels que les tubercules, les bulbes, le soufre est plus abondant que dans les graines.

Le bois ne renferme en général pas plus de 3 à 4 % en SO^3 du poids des cendres, souvent moins de 1 % et rarement plus de 4,5 %. Parmi les arbres dont le bois est riche en soufre on cite *Acer platanoïdes* 4,62 % ; *Sapium aucuparium* 5,22 % ; *Prunus Mahaleb* 6,94 % ; *Morus alba* 9,82 % et *Pinus Mahaleb* 6,94 % ; *Morus alba* 9,82 % et *Pinus Strobus* 10,29 %.

L'écorce est pauvre en soufre. Très souvent on trouve moins de 1 %, et même 0,5 en SO^3 du poids des cendres. On trouve des quantités plus élevées chez *Populus tremula* 2,33 % ; *Carpinus Betulus* 2,35 % ; *Quercus* 3 % ; *Oléa* 4,79 % ; *Sapium aucu-*

parium 5,05 % et *Alstonia constricta* 12,2 %. Les parties de l'écorce les plus jeunes renferment plus de soufre que les plus âgées.

La teneur en soufre des feuilles est ordinairement de 3 à 6 % en SO^3 du poids des cendres. Elle atteint quelquefois 10, 15 et même 18 % chez quelques végétaux. Par contre, on observe parfois une teneur en SO^3 inférieure à 1 %. La proportion d'acide sulfurique qu'on trouve dans les cendres augmente pendant toute l'existence des feuilles ; elle décroît dans certains cas, un peu avant leur chute.

Parmi les cryptogames, les algues attirent l'attention. Leur teneur en soufre est le plus souvent élevée. Citons les plus riches : *Fucus vesiculosus* 28, 16 % SO^3 du poids des cendres ; *Iridaea edulis* 30,54 % ; *Polysiphonia elongata* 30, 54 % ; *Ceramium rubrum* 30, 89 % ; *Furcellaria fastigiata* 30, 92 % ; *Monostroma Grevillei* 34, 77 % ; *Chondrus crispus* 44, 24 % et *Delesseria sanguinea* 44, 18 %.



Le soufre existe dans les végétaux sous les mêmes formes que dans le sol.

Le soufre minéral n'existe le plus souvent dans la plante qu'à l'état de traces. L'acide sulfurique que l'on trouve après incinération provient de la destruction, avec oxydation, des matières albuminoïdes.

II. — Recherches personnelles.

Nous avons vu plus haut à quelle perte importante on s'expose en employant pour le dosage du soufre dans les végétaux la méthode de la réduction en cendres.

Mais presque tous les renseignements analytiques qu'on trouve dans les traités de physiologie végétale ou de chimie agricole sont basés sur cette méthode. Ils sont, en conséquence, inexacts.

Nous avons donc repris le dosage du soufre chez un certain nombre de végétaux, en appliquant la méthode exacte et simple, exposée précédemment.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Les plantes récoltées sont lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, séchées entre deux feuilles de papier filtre et pesées : ceci donne le poids de matière fraîche. Cette dernière est ensuite séchée à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Nous avons effectué le dosage du soufre sur 1 gr. de matière sèche et nous avons déterminé les cendres sur une autre portion de la matière sèche.

Bien que nos analyses n'aient pas été faites sur les cendres nous en donnons cependant la proportion afin de rendre nos résultats comparables aux données analytiques anciennes.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	Prise d'essai en gr. de matière sèche	Teneur en S pour 100 gr. de	
					Matière fraîche	Matière sèche
CRYPTOGAMES.						
<i>Algues.</i>						
1. Fucus vesiculosus	50	8,36	1,814	1	0,3368	2,0148
2. Himanthalia borea	50	7,48	2,288	1	0,2395	1,6013
3. Laminaria saccharina	50	9,80	1,003	1	0,1321	0,6743
4. Pelvetia canaliculata	50	10,92	2,184	1	0,5773	2,6438
CRYPTOGAMES VASLULAIRES.						
<i>Fougères.</i>						
5. Polypodium vulgare Feuilles et tige	50	15,50	1,260	1	0,1277	0,4120
PHANÉROGAMES.						
<i>Gymnospermes.</i>						
<i>Conifères.</i>						
6. If commun (Taxus baccata) Feuilles	50	22,55	1,756	1	0,1238	0,2746
<i>Angiospermes.</i>						
LILIACÉES.						
7. Oignon (Allium cepa) Bulbe	50	4,66	0,300	1	0,0333	0,3570
8. Ail (Allium sativum) Bulbe	50	19,38	0,875	1	0,3507	0,9050
IRIDÉES.						
9. Iris (Iris germanica) Feuilles	50	6,90	0,844	1	0,0479	0,3474
MUSACÉES.						
10. Banane (Musa sapientium) Pulpe	50	38,64	1,820	1	0,1782	0,2307

	Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	Prise d'essai en gr de matière sèche	Teneur en S pour 100 gr. de	
					Matière fraîche	Matière sèche
GRAMINÉES.						
11. Seigle (<i>Secale cereale</i>) Graines	25	22,10	0,490	1	0,1274	0,1442
12. Avoine (<i>Avena sativa</i>) Graines	25	21,28	1,685	1	0,1928	0,2266
13. Maïs (<i>Zea maïs</i>) Graines	25	21,97	0,287	1	0,1206	0,1373
14. Riz (<i>Oryza sativa</i>) Graines (riz poli du commerce) .	25	22,44	0,101	1	0,1170	0,1304
AROIDÉES.						
15. Gouet (<i>Arum maculatum</i>) Feuilles	50	7,05	0,976	1	0,0480	0,3406
16. — Tige	100	4,03	0,386	1	0,0116	0,2746
CHENOPODÉES.						
17. Betterave (<i>Beta vulgaris</i>) Racine	50	7,56	0,610	1	0,0192	0,1336
MORÉES.						
18. Figuier (<i>Ficus</i>) Feuilles et tiges....	50	12,80	2,014	1	0,0798	0,3117
19. Mûrier à papier (<i>Brasontia papy- rifera</i>) Feuilles	50	11,85	1,974	1	0,0976	0,4120
CUPULIFÈRES.						
20. Noisetier (<i>Corylus avellana</i>) Feuilles	50	15,32	1,767	1	0,0841	0,2746
CAMELLIACÉES.						
21. Thé (<i>Thea chinensis</i>) Thé du commerce ..	10	8,70	0,547	1	0,1517	0,1744

	Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	Prise d'essai en gr. de matière sèche	Teneur en S pour 100 gr. de	
					Matière fraîche	Matière sèche
AMPELIDÉES.						
22. Vigne (<i>Vitis vinifera</i>)						
Feuilles	50	13,42	1,131	1	0,0663	0,2472
23. — Tige	50	9,10	0,584	1	0,0249	0,1373
CRUCIFÈRES.						
24. Navet (<i>Brassica napus</i>)						
Racine	50	4,32	0,310	1	0,0339	0,3927
25. Colza (<i>Brassica campestris</i>)						
Graines	10	9,05	0,395	1	0,7494	0,8281
26. Moutarde blanche (<i>Sinapis alba</i>)						
Graines	10	9,00	0,414	1	0,9257	1,0286
RUTACÉES.						
<i>Orange (Citrus aurantium).</i>						
27. Partie extérieure de l'écorce	32,84	8,05	0,359	1	0,0202	0,0824
28. Partie intérieure de l'écorce	27,72	7,46	0,267	1	0,0332	0,1236
29. Pulpe	101,40	12,00	0,472	1	0,0162	0,1372
30. Pépins	8,35	3,66	0,118	1	0,0962	0,2197
LÉGUMINEUSES.						
31. Pois (<i>Pisum sativum</i>)						
Graines	10	8,50	0,244	1	0,2533	0,2980
32. Robinier (<i>Robinia</i>)						
Feuilles	50	11,63	1,090	1	0,0638	0,2746
ROSACÉES.						
33. Poirier (<i>Pirus communis</i>)						
Feuilles	50	21,00	3,591	1	0,2105	0,5012
34. Cerisier (<i>Prunus cerasus</i>)						
Fruit	50	5,17	0,290	1	0,0123	0,1194
35. Pêcher (<i>Amygdalus persica</i>)						
Fruit (sans pépins) .	50	6,96	0,185	1	0,1064	0,7649

	Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	Prise d'essai en gr. de matière sèche	Teneur en S pour 100 gr. de	
					Matière fraîche	Matière sèche
ONAGRARIÉES.						
36. Fuchsia (<i>Fuchsia globosa</i>) Tige	50	9,28	0,666	1	0,0458	0,2472
OMBELLIFÈRES.						
37. Fenouil (<i>Anethum fœniculum</i>) Racine	40	8,83	0,506	1	0,0301	0,1363
38. Carotte (<i>Daucus carota</i>) Racine	50	6,71	0,280	1	0,0176	0,1312
ARALIACÉES.						
39. Lierre (<i>Hedera helix</i>) Feuilles	50	16,35	1,492	1	0,1392	0,4257
SOLANÉES.						
40. Pomme de terre (<i>Solanum tubero- sum</i>) Tubercule.....	50	14,72	0,565	1	0,0404	0,1373
APOCYNÉES.						
41. Laurier-Rose (<i>Nerium oleander</i>) Feuilles	25	5,53	0,558	1	0,0905	0,4092
RUBIACÉES.						
42. Café (<i>Coffea arabica</i>) Graines	10	8,93	0,367	1	0,0763	0,0865
CAPRIFOLIACÉES.						
43. Sureau (<i>Sambucus nigra</i>) Feuilles	50	8,83	1,192	1	0,0569	0,3227
OLÉACÉES.						
44. Lilas (<i>Syringa vulgaris</i>) Feuilles	25	6,33	0,170	1	0,1168	0,4614
45. — Fleurs	10	3,08	0,234	1	0,1565	0,5081

De l'examen de ce tableau on peut dégager les remarques suivantes :

Tout d'abord il se confirme ici le fait, déjà connu, de la richesse en soufre des algues marines, des crucifères et de l'ail.

La pêche est également riche en ce métalloïde

Les feuilles sont en général plus riches en soufre que les tiges, les graines et les racines.

En analysant les différentes parties d'un même fruit, l'orange, nous avons trouvé, en rapportant les résultats à la matière sèche, que les pépins sont les plus riches en soufre. Viennent ensuite la pulpe et l'écorce.

Les chiffres de ce tableau sont, comme on pouvait le prévoir, plus élevés que ceux qu'on trouve dans les traités de chimie agricole. Par conséquent, les plantes enlèvent au sol plus de soufre que ne le faisaient ressortir les analyses anciennes.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU SOUFRE SUR LES VÉGÉTAUX INFÉRIEURS

I. — Historique.

Pasteur, dans ses recherches sur la fermentation alcoolique (66), a, le premier, constaté l'influence favorable qu'exercent sur le développement des Mucédinées les éléments minéraux contenus dans les cendres de levure en présence de sucre, d'acide tartrique et d'un élément azoté.

Ce rôle des cendres étant établi, il restait à montrer l'influence de leurs différents constituants.

Raulin (70) reprenant les recherches de son maître, démontre avec une mucédinée, l'*Aspergillus niger*, que cette influence est due principalement au concours simultané de l'acide phosphorique, de la potasse, de la magnésie et de l'acide sulfurique ; car, dit-il « si l'on supprime du milieu type un seul de ces oxydes, quel qu'il soit on n'obtient plus, à la place d'une abondante récolte que fournirait le milieu complet, qu'une chétive végétation ».

Il a mesuré l'utilité de ces éléments par le rapport du poids de récolte fourni par le milieu com-

plet au poids de récolte obtenu en supprimant un de ces éléments.

Voici les valeurs maxima de ces rapports :

Pour l'acide phosphorique	182
— la potasse	25
— la magnésie	91
— l'acide sulfurique	24

En même temps Ad. Mayer (59) établit que l'acide sulfurique est indispensable à la nutrition de la levure.

Stern (81) considère également le soufre comme un élément nécessaire à la vie des levures.

Mlle Robert (72) en ajoutant au liquide de Raulin du sulfate de calcium, trouve que l'augmentation du poids est due à la fois à la fixation du métal et à l'influence favorisante du métalloïde.

Coupin (30) a essayé de nombreux composés sulfurés minéraux. Il a trouvé que l'*Aspergillus* est susceptible de se nourrir des composés sulfurés suivants : sulfate (Mg, Na, K, Am) ; bisulfate (Na, K) ; sulfite (Na) ; bisulfite (Na) ; hyposulfite (Na, K) ; sulfure (K) ; sulfocyanure (K) et pyrosulfate (K). Par contre, le monosulfure de potassium, le sulfhydrate d'ammonium, le sulfite de potassium et le bisulfite de potassium se sont comportés comme des poisons (à la dose de 0 gr. 05 de composé sulfuré). Le sulfure de sodium est indifférent. La forme la plus assimilable serait le sulfate d'ammonium.

Les champignons peuvent également utiliser le soufre de certains composés organiques, tels que la taurine et quelques acides sulfoniques (67).

II. — Recherches personnelles.

Nous avons entrepris sur l'*Aspergillus niger*, qui se prête parfaitement à des expériences comparatives, des cultures en milieu synthétique dans le but de vérifier et de compléter les connaissances que nous avons sur l'influence du soufre chez les végétaux inférieurs.

Le milieu de culture employé est celui qu'a préconisé G. Bertrand dans son étude : « *Sur l'extraordinaire sensibilité de l'Aspergillus niger vis-à-vis du manganèse* » (14). Ce milieu donne une sporulation plus abondante que le liquide de Raulin.

Il a la composition suivante :

Eau pure redistillée dans le vide	200 gr.
Nitrate d'ammoniaque	0,60
Phosphate —	0,08
Sulfate —	0,04
— de magnésium	0,17
— de zinc	0,0088
— de manganèse	0,004
Alun de fer	0,0172
Carbonate de potassium	0,008
Silicate —	0,008
Saccharose	9
Acide succinique	0,10

Nous avons remplacé tous les sulfates de cette solution par des chlorures, afin de la rendre asulfatée.

Ce liquide a été préparé avec des sels vérifiés, exempts de soufre.

Nous désignerons désormais ce milieu nutritif par le chiffre 0.

Les cultures ont été faites dans des cuvettes cylindriques en porcelaine, fermées par un couvercle en verre qui est maintenu par des agrafes d'aluminium un peu au-dessus du récipient pour permettre l'accès de l'air. Ce dispositif fut employé pour la première fois par G. Bertrand.

Chaque récipient reçoit 200 centimètres cubes de liquide nutritif 0 additionné de doses déterminées de composés sulfurés.

On stérilise à l'autoclave vingt minutes à 120°. Après refroidissement on porte au thermostat réglé à 35 degrés, où l'on ensemence aseptiquement avec les spores d'*Aspergillus niger*.

Les mycéliums sont recueillis au moment de la sporulation, c'est-à-dire au bout de quatre à cinq jours de culture. On les lave d'abord avec de l'eau distillée, ensuite avec de l'eau bidistillée, presse entre deux feuilles de papier filtre, et sèche à 100° jusqu'à poids constant.

Chaque expérience est faite au moins en double, afin d'éliminer autant que possible les causes d'erreur individuelles.

Nous avons effectué les expériences suivantes :

- a) Cultures avec et sans soufre (sulfates).
- b) Cultures avec des doses croissantes de soufre (sulfates).
- c) Cultures avec quelques composés sulfurés minéraux et organiques.

Cultures avec et sans soufre.

Cette série d'expériences comportait 6 cuvettes, 3 contenant la solution 0, et 3 la solution 0 plus 3 milligrammes de soufre pour 200 centimètres cubes de liquide sous forme de sulfate d'ammoniaque (sulfate et dose employés par Raulin).

Voici les résultats obtenus :

	Poids sec moyen en grammes
Sans soufre	0,032
Avec soufre	2,330

Il résulte de cette expérience que dans un milieu privé de soufre l'*Aspergillus* ne se développe presque pas. Le soufre est donc bien indispensable pour assurer les fonctions vitales de l'*Aspergillus niger*.

Le poids négligeable d'*Aspergillus* qu'on trouve a probablement son origine dans les traces de soufre indécélables par voie chimique, mais que la mucé-dinée est capable de retrouver et d'utiliser.

Raulin, avons-nous vu plus haut, trouve que la valeur maximum du rapport du poids de récolte en milieu complet au poids de récolte en milieu dépourvu de soufre est de 24. Les résultats ci-dessus donnent le rapport $2,330 : 0,032 = 73$, c'est-à-dire environ trois fois plus grand que celui obtenu par Raulin.

Cultures avec des doses croissantes du soufre.

Nous avons fait trois séries d'expériences avec des doses croissantes de soufre, en employant les sulfates suivants : sulfate de potassium, sulfate de magnésium et sulfate d'ammoniac.

Voici les résultats :

Sulfate employé : K^2SO^4

Soufre en mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif	Poids sec moyen en grammes
0	0,039
0,5	0,541
1	0,970
2,5	1,860
10	2,780
25	2,985
100	3,015
500	2,879
1.000	2,787
3.000	2,780

Sulfate employé : $MgSO^4$

Soufre en mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif	Poids sec moyen en grammes
0	0,034
0,5	0,491
1	1,090
2,5	2,080
10	2,461
25	2,575
100	2,676
500	2,673
1.000	2,667
3.000	2,559

Sulfate employé : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Soufre en mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif	Poids sec moyen en grammes
0	0,040
0,5	0,689
1	1,284
2,5	2,108
10	2,712
25	2,768
100	2,817
500	2,809
1.000	2,702
3.000	2,710

De l'examen de ces résultats il ressort qu'à partir de la dose de 0 mgr. 5 jusqu'à 100 milligrammes, le poids d'*Aspergillus* récolté augmente progressivement, l'augmentation étant très accusée de 0 mgr. 5 à 10 milligrammes et faible de 10 à 100 milligrammes ; de 100 à 500 le poids est presque stationnaire et de 500 milligrammes à 3 grammes on constate une légère diminution. Il paraît donc que 100 milligrammes (pour 200 cc.) soit la dose optima.

D'autre part, en comparant les résultats de ces trois expériences on voit que les effets produits sont sensiblement identiques, indépendants par conséquent de la nature de la base.

Fixation du soufre par l'*Aspergillus niger*.

Afin d'étudier comment se comporte l'*Aspergillus* vis-à-vis du soufre qu'on lui offre, nous avons dosé cet élément dans les cultures provenant de la pre-

mière série d'expériences faites avec des doses croissantes de soufre (avec K^2SO^4).

Voici les résultats :

Soufre en mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif	Poids sec moyen en grammes	Soufre fixé en mgr.	Proportion de soufre fixé pour 100 de soufre total
0	0,039	0,1	—
0,5	0,541	0,6	100
1	0,970	1,1	100
2,5	1,860	2,4	96
10	2,780	7,3	73,3
25	2,985	9,7	38,3
100	3,015	12,1	12,1
500	2,879	24,9	4,98
1.000	2,787	33,4	3,34
3.000	2,780	86,1	2,87

Il ressort de ces résultats que de petites quantités de soufre introduites dans la solution sont entièrement fixées par le mycélium, tandis que des doses plus fortes ne sont que partiellement fixées. En outre, la proportion du soufre fixé par rapport au soufre fourni est d'autant moindre que la quantité du métalloïde dans le milieu est plus élevée.

Cultures avec quelques composés sulfurés minéraux et organiques

Pour étudier, sur l'*Aspergillus*, l'influence du soufre fourni sous une autre forme chimique que celle de sulfate, nous avons fait une série de cultures en employant comme source de soufre les composés sulfurés minéraux et organiques suivants :

hyposulfite de potassium, sulfocyanate de potassium, sulfo-urée et cystine. Nous y avons joint comme témoin le sulfate de potassium.

Nous avons stérilisé la solution d'hyposulfite de potassium à part, et c'est seulement après le refroidissement que nous avons ajouté aseptiquement cette solution au liquide nutritif. Nous avons pris cette précaution afin d'éviter l'oxydation de ce produit qui pourrait se produire au cours de stérilisation en présence des substances oxydantes du liquide nutritif.

Nous avons fait deux séries d'expériences : une, avec des doses correspondant à 10 milligrammes et une autre, avec des doses correspondant à 50 milligrammes de soufre pour 200 centimètres cubes.

Voici les résultats obtenus :

10 mgr. de soufre dans 200 cmc. de milieu introduits sous forme de :	Poids sec moyen en grammes
Hyposulfite de potassium	0,351
Sulfocyanate de potassium	1,760
Sulfo-urée	1,292
Cystine	2,713
Sulfate de potassium	2,690
50 mgr. de soufre dans 200 cmc. de milieu introduits sous forme de :	Poids sec moyen en grammes
Hyposulfite de potassium	0,071
Sulfocyanate de potassium	1,190
Sulfo-urée	0,774
Cystine	2,529
Sulfate de potassium	2,890

Ces résultats montrent que l'effet de la cystine sur le développement de l'*Aspergillus* est identique à

celui des sulfates. L'hyposulfite de potassium, le sulfocyanate de potassium, et le sulfo-urée sont (aux doses indiquées) de beaucoup moins assimilables que la cystine et les sulfates, l'hyposulfite l'étant le moins, et le sulfocyanate le plus.

Il est probable que l'hyposulfite de potassium, le sulfocyanate de potassium et le sulfo-urée présentent une certaine toxicité aux doses auxquelles ils ont été employés. Si on avait opéré à des concentrations de beaucoup plus faibles, la toxicité diminuant, on constaterait peut-être que ces produits sont aussi assimilables que les sulfates.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU SOUFRE SUR LES VÉGÉTAUX SUPÉRIEURS

I. -- Historique.

Les premiers physiologistes qui se sont occupés de la nutrition minérale des plantes ont placé le soufre parmi les éléments nutritifs indispensables aux végétaux. Ainsi les milieux de culture classiques de Sachs, Knop et Detmer contiennent tous ce métalloïde.

Les conclusions de ces auteurs ont toujours été confirmées depuis.

En 1891, Berthelot et André (9) écrivent : « Non seulement, le soufre concourt à la formation de certaines essences caractéristiques, telles que les essences d'ail et de moutarde ; mais il joue un rôle général dans la constitution des principes albuminoïdes et dans celle de divers composés très répandus dans tous les végétaux comme l'atteste la présence universelle du soufre à dose notable parmi les éléments. »

Mazé (60) a publié en 1911, une intéressante étude sur la chlorose expérimentale du maïs.

D'une solution nutritive où le maïs peut se déve-

lopper jusqu'à maturation des graines, il enlève différents éléments : Mg, Fe, S, Cl, etc.

Les solutions privées de soufre ou de fer sont les seules qui provoquent la chlorose du maïs.

Il démontre même d'une manière probante, que la chlorose est due à la privation de soufre ou de fer et non à une influence médiate de ces deux corps. Pour cela, il dépose une gouttelette de solution de sulfate d'ammonium à 0,5 p. 1.000 sur une feuille décolorée par privation de soufre, et la laisse s'évaporer sur place. Trois jours après, la couleur verte est nettement apparente à l'endroit où se trouvait la goutte. La couleur s'accentue avec le temps et s'étend aux cellules avoisinantes; mais elle n'envahit jamais une surface plus grande que trois à quatre fois celle de l'empreinte. La tache verte persiste jusqu'à la mort de la feuille.

Les mêmes résultats s'observent avec une solution d'azotate de fer.

Il déduit de ces résultats les deux conclusions suivantes :

1^o Le soufre ou le fer absorbés par les feuilles chlorotiques sont fixés par les cellules végétales et incorporés aux substances protoplasmiques puisqu'ils ne circulent pas dans la sève ;

2^o Les quantités de soufre et de fer nécessaires à la plante ne sont pas négligeables si quelques cellules suffisent pour absorber et assimiler celles que renferment les gouttelettes déposées sur les feuilles.

« On sait aussi, dit-il encore, que la chlorose a

été attribuée jusqu'ici au manque de fer et l'expérience a justifié cette opinion, puisque la chlorose cède à un traitement ferrique. Mais on a toujours utilisé le sulfate de fer, de sorte que l'on doit se demander si l'on n'a pas, de cette manière, remédié plus souvent à la pénurie de soufre qu'à la disette de fer.

On sait aussi que le calcaire joue un rôle très sensible dans la chlorose de la vigne. L'action du calcaire s'explique par une absorption exagérée du bicarbonate de calcium, et ce qui le prouve, c'est que les tissus malades sont chargés de cristaux d'oxalate de calcium.

Cependant le mal cède presque toujours à un traitement au sulfate de fer. Ce résultat ne s'accorde pas avec le rôle attribué au calcaire. Le traitement sulfoferrique se justifie au contraire par les faits que j'ai exposés. Mais ce n'est pas le fer qui fait le plus souvent défaut, c'est le soufre, car le calcaire insolubilise le fer et désulfurise la terre en raison de la solubilité non négligeable du sulfate de calcium.

Le verdissement de la vigne à la suite du traitement sulfurico-potassique, l'influence du plâtrage et des sulfatages sur les légumineuses, l'exaltation du coloris des fleurs par le sulfate d'ammoniaque et les engrais riches en soufre s'expliquent de la même manière ».

On peut objecter ceci à l'expérience de Mazé : il dépose sur les feuilles chlorotiques soit le sulfate d'ammonium soit l'azotate de fer. Il est donc pos-

sible que le verdissement de feuilles chlorotiques se produise non seulement sous l'influence du soufre et du fer, mais également sous celle de l'azote qui est le seul élément commun de deux sels.

Tottingham (84) cultive en milieu liquide le trèfle des prés. Il constate que l'addition de soufre, sous forme de sulfate de sodium et de sulfate de calcium à la solution de Knop, privé de soufre, provoque un accroissement intense de la partie épigée, accroissement supérieur à celui qu'on obtient avec la solution normale de Knop. Des cultures de contrôle avec les nitrates de sodium et de calcium ont montré que cet effet favorable ne doit pas être attribué aux ^{ca}actions des sulfates. (En ce qui concerne les racines, les résultats sont extrêmement variables suivant les cultures).

Il semble donc logique, dit-il, de conclure que le manque de soufre restreint la synthèse des protéides et l'élaboration des tissus de l'organisme végétal.

Tout récemment Lévis (51), étudiant l'influence du soufre dans les cultures artificielles, observe :

1° Que le soufre est absolument nécessaire à l'alimentation de la plante ;

2° Que la teneur en sulfate du milieu de Knop est la quantité optima, mais qu'elle peut être aisément dépassée sans préjudice pour le végétal jusqu'à une certaine limite, des doses trop exagérées de soufre devenant nuisibles.

Sous quelle forme faut-il offrir le soufre aux végé -

taux supérieurs ? Il ressort des recherches faites jusqu'à ce jour que, de tous les composés sulfurés minéraux, seuls les sulfates conviennent et que parmi les composés organiques la taurine et certains acides sulfoniques sont également assimilables (67).

Thalau (83) affirme qu'en milieu liquide le sulfite d'ammonium est nuisible même à faible dose ; à la concentration de 0,4 % il entrave déjà la germination, et à 1 % il l'arrête complètement, tandis que, à cette dernière concentration, le sulfate d'ammonium n'a pas d'influence nuisible.

E. et G. Nicolas (64) observent que la sulfo-urée et l'allyl-sulfo-urée sont toxiques même aux plus faibles doses qu'ils ont employées (0,02 p. 1000).

Levis, déjà cité, arrive également à la conclusion que le soufre doit être fourni à l'état de sulfate. Les autres sources de soufre, soit minérales (sulfites, hyposulfites, tétrathionates, sulfocyanates), soit organiques (cystéine, sulfo-urée, thiosinamine, trional) ne conviennent pas.

Les expériences en milieu synthétique, montrant les bons effets du soufre sont confirmées par les cultures en pots et en pleine terre.

Presque tous les auteurs qui ont ajouté du soufre au sol ont obtenu de notables augmentations de rendement.

Seuls quelques rares expérimentateurs ne reconnaissent pas ce fait.

Il ne faut pas toutefois attribuer cette action favorable exclusivement au soufre en tant qu'aliment,

car, ainsi que nous l'avons vu dans la deuxième partie de ce travail, une partie de cette influence incombe au rôle indirect que ce métalloïde joue dans le sol.

Depuis un siècle environ, le plâtre est utilisé en agriculture. On connaît l'expérience classique de Benjamin Franklin destinée à attirer l'attention sur les bons effets du sulfate de calcium.

On explique généralement l'action favorable du plâtre par une mobilisation du potassium contenu dans l'argile. Cependant une partie de cette influence doit être attribuée au rôle alimentaire du soufre combiné.

En 1852, Isidore Pierre (69) montre l'efficacité de l'acide sulfurique dans la végétation des légumineuses par des essais comparatifs avec des sulfates à bases diverses.

Chatin (27) la même année dit que l'action favorable de l'acide sulfurique sur la croissance des pommes de terre vient après celle des acides phosphorique et nitrique.

Ce même auteur (28), deux ans plus tard, en comparant l'action des sels à même base mais à acides différents sur le développement du haricot, montre que les phosphates tiennent le premier rang. Ensuite viennent les sulfates, puis les nitrates et les carbonates, et enfin les chlorures.

En 1912, Boullanger (20) affirme que le soufre en fleur ajouté à très faible dose à la terre de diverses cultures en pots, exerce une action très favorable

sur la végétation et augmente notablement les rendements de ces cultures.

En même temps, Demolon (35) signale l'action favorable du soufre en fleur sur la culture des rutabagas, panais, betteraves et navets. Il observe également que dans les parcelles soufrées le système foliacé présente, d'une manière générale, une teinte d'un vert plus foncé. Au moment de la sécheresse de l'été il n'a pas observé, en présence de soufre, la tendance au jaunissement qui s'est parfois manifestée pour les témoins.

Le soufre lui paraît donc exercer une action sur le développement de la chlorophylle.

Sabaschnikoff (75), la même année, au jardin expérimental de l'Institut agricole de Nancy, au cours d'expériences sur l'influence de la fleur de soufre sur l'orge et le seigle obtient des excédents de rendements.

« L'action favorable du soufre, dit-il, s'est faite sentir, dès le début, par le développement rapide et par la belle couleur verte des plantes. »

Chancrin et Desriot (26) constatent dans la plupart des parcelles soufrées des augmentations de rendement variables avec les cultures et la nature du sol.

Vermorei et Dantony (86) incorporant au sol 150 à 200 kilogrammes par hectare de pyrites de fer à 50 % de soufre, observent une augmentation de rendement importante : 40 % pour le blé et 50 % pour le haricot.

Brioux et Guerbet (23) ajoutant du soufre à un sol

léger, silico-calcaire, constatent en moyenne une plus-value de 15 % pour les pommes de terre, de 12 % pour la moutarde blanche, de 43 % pour le céleri et de 30 % pour les rutabagas.

Bosinelli (19), en 1913, fait des expériences en pots et en pleine terre avec la vesce, l'avoine et la moutarde.

Les résultats des expériences en pots, tout en n'accusant pas des augmentations de rendement très notables, démontrent que l'augmentation est constante, mais n'est pas proportionnelle à la quantité de soufre employé ; au contraire, les plus grandes augmentations de poids correspondent quelquefois aux plus petites administrations de soufre. La détermination de l'azote protéidique ne démontra pas que le soufre eût quelque influence dans la formation des albuminoïdes.

Les expériences en pleine terre ne donnèrent pas de résultats appréciables en 1913. Elles furent répétées en 1914 avec le maïs, l'avoine, les haricots, la vesce, la moutarde et le colza. Le soufre produisit une augmentation de rendement très faible ; pour la moutarde il y eut même une diminution de récolte.

Quant au mécanisme de l'action du soufre, l'auteur n'a pas pu constater que ce corps eut quelque effet sur la formation de la chlorophylle. En ce qui concerne l'action par laquelle l'azote organique serait transformé par le soufre en azote ammoniacal (Boullanger et Dugardin), les résultats de Bosinelli démontrent qu'en effet le soufre facilite cette trans-

formation, mais que cet effet bienfaisant est assez limité et cesse bientôt. Son utilité pratique, surtout au point de vue économique lui paraît très discutable.

Pfeiffer et Simmermacher (68) eux aussi, ont souvent des résultats négatifs. Ils concluent qu'on ne peut pas encore porter un jugement définitif sur l'utilité d'une fumure de soufre, et qu'il serait au moins prématuré de conseiller l'emploi de cette fumure dans la pratique agricole.

Reimer (71) a expérimenté avec la luzerne, le trèfle des prés et la vesce sur différents types de sol. Dans toutes ses expériences la fleur de soufre, le superphosphate, le sulfate de fer et le plâtre donnèrent de fortes augmentations de production : plusieurs de 200 à 300 % et une avec un sol argileux et compact, de 1.000 %.

Roberto (73), en ajoutant du soufre à un sol riche en matières organiques a des accroissements de rendement en tubercules de pommes de terre de 65 %.

Shedd (80) met de la fleur de soufre dans de la terre additionnée des fertilisants nécessaires, y compris le carbonate de chaux ; il y cultive, en serre, du soja, du trèfle et de l'avoine. Il résume ainsi ses résultats :

« Le soufre augmenta la production de quelques récoltes, n'eut point d'effets sur d'autres, et fut nuisible à quelques-unes suivant la plante et la terre dans laquelle elle était cultivée. Le plus souvent les

applications de soufre firent augmenter les rendements, mais généralement de peu. »

Chauzit (29) après plusieurs années d'expérimentation croit possible de tirer les conclusions suivantes :

1^o Le soufre répandu dans une terre cultivée a une action très nette, se traduisant par une augmentation de récolte variable suivant la plus ou moins grande quantité de matière organique existant dans le sol, l'étendue de la surface de contact et le temps plus ou moins long de ce contact.

2^o Cette action est proportionnelle à la quantité de soufre employée, quantité qui semble devoir être, économiquement et pratiquement, fixée entre 400 et 600 kilogrammes à l'hectare.

Nicolas (65) a cultivé le haricot en pots, avec du soufre comme engrais. Il a obtenu des excédents de rendement et a observé, en outre, qu'à doses convenables, variables avec chaque espèce, le soufre favorise la formation de l'amidon et l'action photosynthétique qui le produit.

Enfin, Neller (63) a démontré tout récemment, dans une série d'expériences, que l'action du soufre et du gypse augmente le rendement en luzerne de 49,3 à 94 % et la teneur en azote de la récolte de 32,7 à 44,2 %. Dans une autre série d'expériences faites avec le trèfle, le rendement était plus que triplé par l'emploi du soufre ou du gypse et la teneur en azote de la récolte augmentait de 10, 1 à 27 %.

II. — Recherches personnelles.

Nous avons entrepris, avec quelques végétaux supérieurs, des cultures en milieu synthétique dans le but de vérifier et de compléter les connaissances que nous avons sur l'influence du soufre sur ces plantes.

Nos essais ont porté sur le colza, le pois et le maïs, mais nous n'avons réussi à faire des expériences complètes qu'avec cette dernière plante. Le colza se développe très mal. Le développement du pois est normal pendant 3-4 semaines, puis les feuilles commencent à se dessécher et la plante meurt en quelques jours. Malgré la présence des nitrates dans la solution, la symbiose bactérienne semble nécessaire à cette légumineuse.

Nos résultats ne porteront donc que sur le maïs.

Au cours de nos expériences nous avons employé soit la technique suivie par Javillier (48) et par Agulhon (1), soit celle de Mazé.

Technique de Javillier et Agulhon. — Nous utilisons des flacons d'une contenance de 500 et de 1.000 centimètres cubes. Ces flacons sont à fond plat, en verre mince, et stérilisables à l'autoclave. Leur col large est fermé par un bouchon de liège traversé par deux tubes de verre ; l'un de ces tubes de 1,5 cm. de diamètre et de 7 à 8 centimètres de longueur, est fermé à sa partie inférieure par un diaphragme de gaze destiné à recevoir la graine ; l'autre, plus

mince, allant au fond du flacon, formant siphon, peut servir à l'introduction d'une nouvelle quantité de liquide stérilisé. L'extrémité libre de ce siphon est munie d'un tube court de caoutchouc qu'obstrue un fragment de tige de verre plein. Le premier tube est surmonté d'un deuxième, plus large, long d'environ 15 centimètres fixé autour du premier par de l'ouate et obturé à son extrémité libre par un tampon de coton. Après avoir introduit le liquide, on fixe les bouchons au col du flacon, stérilise à l'autoclave à 120 degrés pendant trente minutes. Après refroidissement, on paraffine les bouchons et les flacons sont prêts pour l'ensemencement.

Pour stériliser les graines nous les agitons trois fois pendant cinq minutes avec de l'eau redistillée stérile, puis trois fois durant cinq minutes avec une solution de sublimé à 2 0/00 ; enfin nous les lavons six fois avec de l'eau bidistillée stérile.

Les graines sont alors mises à germer. Mais au lieu de boîtes de Pétri, nous préférons employer des tubes à essai. Dans les boîtes de Pétri on met plusieurs graines et, pour les faire entrer et sortir, il faut soulever un peu le couvercle.

Pendant ces manipulations on a plus de chances d'infection qu'en se servant de tubes à essai où on ne place qu'une graine. En outre il est plus facile à observer les graines dans ces derniers que dans les boîtes de Pétri. Ces tubes contenant 10 centimètres cubes d'eau bidistillée, sont bouchés par deux tampons d'ouate. Après stérilisation et refroidissement

on enlève le premier tampon d'ouate avec une pince stérilisée, on enfonce avec une baguette en verre stérilisée le deuxième tampon en coton hydrophile jusqu'à la surface de l'eau et onensemence aseptiquement avec une graine préalablement stérilisée. On transporte alors aseptiquement, sur le milieu nutritif les graines dont la racine atteint environ 1 centimètre de longueur.

Pour empêcher l'action de la lumière sur les racines, on introduit chaque flacon dans un tambour en carton. On place ensuite les plantes devant une fenêtre.

Lorsque la partie aérienne de la plante a poussé jusqu'à toucher l'ouate qui ferme le tube supérieur, on enlève ce tube et on fixe la tige dans le tube intérieur à l'aide de coton stérilisé.

Technique de Mazé. — On emploie pour la germination des tubes en verre d'une longueur de 30 centimètres et de 3 centimètres de diamètre, contenant chacun 70 centimètres d'eau bidistillée et bouchés par deux tampons d'ouate. Après stérilisation et refroidissement on opère l'ensemencement de la façon que nous avons décrite plus haut à propos des tubes à essai.

Au bout de quinze jours, quand les plantules sont assez grandes, on les transporte aseptiquement dans le milieu nutritif stérilisé. On fixe la plantule et bouche le flacon avec du coton stérilisé.

On utilise des flacons d'une contenance de deux litres dont le col, large, présente à la base un étran-

blement ayant pour but d'empêcher l'enfoncement du coton.

Pour empêcher l'éclairage des racines, nous avons enveloppé les flacons avec du papier.

Pour la culture du maïs nous avons utilisé la solution employée par Mazé (61).

Elle a la composition suivante :

NO^3Na	0 gr. 5
$\text{PO}^4 \text{HK}^2$	0 gr. 5
$\text{SO}^4\text{Mg} + 7 \text{ aq}$	0 gr. 1
$\text{SO}^4\text{Fe} + 7 \text{ aq}$	9 gr. 65
SiO^3K^2	0 gr. 02
Zn Cl^2	0 gr. 02
$\text{Mn Cl}^2 + 4 \text{ aq}$	0 gr. 02
CO^3Ca	1 gr. 5
$(\text{SO}^4)^3 \text{Al}^2, 18 \text{ aq}$	0 gr. 01
$\text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^2, 10 \text{ aq}$	0 gr. 004
Na F	0 gr. 002
K I	0 gr. 004
Eau bidistillée, q. s. pour	1.000 cc.

Nous avons remplacé tous les sulfates de cette solution par des chlorures afin de la rendre asulfatée.

Ce liquide a été préparé avec des sels vérifiés, exempts de soufre.

Nous désignerons désormais ce milieu nutritif par le chiffre 0.

Dans les flacons qui doivent contenir du soufre, nous avons mis avec la solution 0 des doses déterminées de composés sulfurés.

Nous avons préparé pour chaque dose de soufre plusieurs flacons afin de faire porter les observations dans chaque série sur un certain nombre de plantes.

Les expériences sont arrêtées au moment où dans l'un des lots les plantes commencent à sécher. Les plants récoltés sont lavés d'abord avec de l'eau distillée, ensuite avec de l'eau bidistillée, pressés entre deux feuilles de papier filtre, et séchés à 100 degrés jusqu'à poids constant. Les organes aériens et les racines sont pesés séparément à l'état frais et à l'état sec.

Nous avons effectué les expériences suivantes :

- a) Cultures avec et sans soufre (sulfates) ;
- b) Cultures avec des doses croissantes de soufre (sulfates) ;
- c) Cultures avec quelques composés sulfurés minéraux et organiques.

Cultures avec et sans soufre.

Cette série comportait 2 lots : un avec la solution 0 et l'autre avec la solution 0 additionnée de 20 milligrammes de soufre par litre sous forme de K_2SO_4 (dose contenue dans le liquide nutritif non privé de soufre).

Contenance des flacons : 2 litres.

L'ensemencement a été fait le 13 juin, et l'expérience a été arrêtée après six semaines de végétation. (La planche montre l'aspect des plantes au moment de la récolte.)

Chaque lot comportait 5 plants.

Voici les résultats obtenus :



Culture en solution nutritive stérile.

A gauche : avec soufre.

A droite : sans soufre.

	Poids de la matière fraîche en grammes					Poids de la matière sèche en grammes			
	Organes aériens	Poids moyen	Racines	Poids moyen	Poids moyen de la plante totale	Organes aériens	Poids moyen	Racines	Poids moyen de la plante totale
Sans soufre	1,96		1,17			0,26		0,12	
	2,37		1,14			0,36		0,11	
	2,68	2,95	1,81	1,69	4,64	0,35	0,39	0,17	0,53
	3,40		2,01			0,38		0,13	
	4,32		2,30			0,60		0,16	
Avec 20 mgr. de soufre par litre ..	12,28		4,39			1,36		0,35	
	14,10		3,84			1,69		0,38	
	16,33	17,10	4,98	5,54	22,64	1,74	2,10	0,44	2,59
	19,85		6,82			2,52		0,62	
	22,94		7,67			3,18		0,66	

De l'examen de ces résultats il ressort que dans un milieu privé de soufre le maïs se développe très peu ; ce faible développement se produit aux dépens du soufre des réserves de la graine. On sait, en effet, que les graines apportent avec elles des réserves organiques et minérales non négligeables, parmi lesquelles se trouvent le soufre.

Tandis que les plants de la culture avec soufre ont une teinte d'un vert foncé, ceux ayant végété en l'absence de ce métalloïde sont jaunâtres, chlorotiques. Il se confirme donc ici, comme dans les expériences de Mazé, que le soufre est nécessaire au développement de la chlorophylle et que son absence provoque la chlorose.

Cultures avec des doses croissantes de soufre.

Nous avons fait 3 séries d'expériences avec des doses croissantes de soufre, en employant comme source de soufre les sulfatés suivants : sulfate de potassium, sulfate de magnésium et sulfate d'ammoniac.

Expérience avec le sulfate de potassium. Cette expérience comportait 21 flacons, 3 flacons pour chaque dose.

Contenance des flacons : 2 litres.

L'ensemencement a été effectué le 22 juin, et les plants récoltés après deux mois de végétation.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Soufre en mgr. par litre de liquide nutritif	Poids frais moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	3,52	2,02	5,54
20	22,07	8,03	30,10
50	25,20	9,16	34,36
100	23,81	8,92	32,73
200	22,19	6,17	28,36
500	14,86	4,69	19,55
1.000	9,47	3,46	12,93
	Poids sec moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	0,33	0,14	0,47
20	3,12	0,60	3,72
50	3,29	0,69	3,98
100	2,98	0,63	3,61
200	2,67	0,50	3,17
500	1,95	0,35	2,30
1.000	1,12	0,25	1,37

Expérience avec le sulfate de magnésium. — Elle comportait 21 flacons, 3 flacons pour chaque dose.

Contenance des flacons : 1 litre.

L'ensemencement a été fait le 2 juillet.

Durée de végétation : sept semaines.

Les résultats sont les suivants :

Soufre en mgr. par litre de liquide nutritif	Poids frais moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	2,98	2,18	5,16
20	18,54	9,02	27,56
50	19,60	8,32	27,92
100	21,01	9,14	30,15
200	20,36	5,76	26,12
500	19,72	5,81	25,53
1.000	10,49	3,78	14,27

Soufre en mgr. par litre de liquide nutritif	Poids sec moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	0,32	0,16	0,48
20	1,99	0,78	2,77
50	2,44	0,71	3,15
100	2,52	0,69	3,21
200	2,41	0,40	2,81
500	2,19	0,39	2,58
1.000	1,24	0,28	1,52

Expérience avec le sulfate d'ammoniac. — Elle comportait 21 flacons, 3 flacons pour chaque dose.

Contenance des flacons : 1 litre.

Durée de végétation : deux mois (du 24 juillet au 23 septembre).

Les plants de cette expérience ne se sont pas bien développés, le soleil faisant souvent défaut.

Voici les résultats :

Soufre en mgr. par litre de liquide nutritif	Poids frais moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	2,69	1,83	4,52
20	8,93	4,01	12,94
50	9,07	3,99	13,06
100	8,61	4,21	12,82
200	8,78	3,65	12,43
500	8,57	2,97	11,54
1.000	6,94	3,02	9,96

	Poids sec moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
0	0,29	0,13	0,42
20	0,96	0,28	1,24
50	1,04	0,29	1,33
100	0,89	0,31	1,20
200	0,96	0,30	1,26
500	0,98	0,26	1,24
1.000	0,84	0,19	1,03

En examinant les résultats de ces trois séries d'expériences, on voit qu'il n'y a pas de différences sensibles entre le poids du maïs récolté dans les solutions contenant des quantités de soufre variant de 20 à 500 milligrammes par litre. Toutefois, le meilleur développement des plantes est observé, dans une série d'expériences, pour une teneur en soufre de 100 milligrammes par litre, et pour les deux autres séries, pour une teneur de 50 milligrammes de soufre par litre. Il semble donc que cette dernière concentration (50 mg. par litre) soit la plus favorable au développement du maïs.

Il ne faut pratiquement pas tenir compte ici de l'évaporation et du changement de concentration qui en résulterait, car nous avons ajouté aseptiquement à plusieurs reprises de l'eau bidistillée stérile pour maintenir le niveau constant.

Remarquons, en outre, que la diminution du poids de maïs récolté devient appréciable pour la teneur de 1 gramme de soufre par litre.

Fixation du soufre par le maïs.

Pour nous rendre compte de la manière dont se comporte le maïs vis-à-vis du soufre qu'on lui offre, nous avons dosé cet élément dans les cultures provenant de la première série d'expériences ^{avec} des doses croissantes de soufre (avec K^2SO^4).

Voici les résultats :

Soufre en mgr. par litre de liquide nutritif	Poids sec moyen en gr. de la plante totale	Soufre fixé en mgr.	Proportion de soufre fixé pour 100
0	0,47	0,28	—
20	3,72	8,3	41,5
50	3,98	11,2	22,4
100	3,61	11,6	11,6
200	3,17	12,2	6,1
500	2,30	9,9	1,98
1.000	1,37	7,8	0,78

Il ressort de ces résultats que le maïs fixe de plus en plus de soufre lorsqu'on augmente la dose. En outre le rapport de la quantité fixée à la quantité fournie est d'autant moindre que la quantité du métalloïde dans le milieu est plus élevée.

Cultures avec quelques composés sulfurés minéraux et organiques.

Pour étudier l'influence sur le maïs du soufre fourni sous une autre forme chimique que celle de sulfate, nous avons fait une série de cultures en employant comme source de soufre les composés sulfurés minéraux et organiques suivants : hyposulfite de potassium, sulfocyanate de potassium, sulfo-urée et cystine. Nous y avons joint comme témoin le sulfate de potassium.

Nous avons stérilisé la solution d'hyposulfite de potassium à part, et c'est seulement après le refroidissement que nous avons ajouté aseptiquement cette solution au liquide nutritif. Nous avons pris cette précaution afin d'éviter l'oxydation de ce produit qui pourrait se produire au cours de stérilisa-

tion en présence des substances oxydantes du liquide nutritif.

Nous avons fait deux séries d'expériences :

1^o Avec des doses correspondant à 10 milligrammes de soufre par litre ;

2^o Avec des doses correspondant à 30 milligrammes de soufre par litre.

L'ensemble de ces deux séries comportait 30 flacons, 3 flacons par composé sulfuré.

Contenance des flacons : 500 centimètres cubes.

L'ensemencement a été fait le 19 juillet.

Nous avons recueilli les plantes de la première série après trente-deux jours de végétation, et celles de la deuxième série après vingt-trois jours, car plusieurs plantes commençaient à sécher.

Voici les résultats obtenus :

10 mgr. de soufre par litre de milieu introduits sous forme de :	Poids frais moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
Hyposulfite de potassium	2,86	1,43	4,29
Sulfocyanate de potassium	1,93	1,39	3,32
Sulfo-urée.....	3,08	1,31	4,39
Cystine	6,12	2,43	8,55
Sulfate de potassium	6,84	2,41	9,25
	Poids sec moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
Hyposulfite de potassium	0,28	0,09	0,37
Sulfocyanate de potassium	0,18	0,10	0,28
Sulfo-urée.....	0,31	0,08	0,39
Cystine	0,65	0,16	0,81
Sulfate de potassium	0,71	0,17	0,88

30 mgr. de soufre par litre de milieu introduits sous forme de :	Poids frais moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
Hyposulfite de potassium	1,51	1,20	2,71
Sulfocyanate de potassium	0,98	0,86	1,84
Sulfo-urée.....	1,29	0,94	2,23
Cystine	4,14	1,76	5,90
Sulfate de potassium	4,92	1,81	6,73
	Poids sec moyen en grammes		
	Org. aériens	Racine	Plante totale
Hyposulfite de potassium	0,14	0,08	0,22
Sulfocyanate de potassium	0,10	0,06	0,16
Sulfo-urée.....	0,13	0,06	0,19
Cystine	0,43	0,15	0,58
Sulfate de potasse.....	0,49	0,13	0,62

Ces résultats montrent que l'hyposulfite de potassium, le sulfocyanate de potassium, et le sulfo-urée sont (aux doses indiquées) de beaucoup moins assimilables que la cystine et les sulfates. Tandis que pour l'*Aspergillus* c'est l'hyposulfite qui est le moins assimilable, ici c'est le sulfocyanate.

L'effet de la cystine sur le développement du maïs est sensiblement identique à celui des sulfates. On peut donc admettre qu'une partie de soufre pourrait bien être empruntée par les plantes directement aux composés organiques sulfurés du sol.

CONCLUSIONS

Nos recherches sur le soufre dans le sol et chez les végétaux permettent de dégager les conclusions suivantes :

1° Les dosages du soufre total dans la terre arable montrent que les proportions de ce métalloïde oscillent entre d'assez larges limites et s'abaissent quelquefois à des valeurs très basses.

2° Il est remarquable que ces proportions varient en quelque sorte par régions et que les régions les plus riches en soufre sont aussi parmi les plus fertiles.

3° Dans tous les sols cultivés que nous avons examinés, tant français qu'étrangers, nous avons toujours trouvé du baryum et dans certains cas même du strontium.

Il y a le plus souvent quelques décigrammes de baryum par kilogramme de terre arable ; parfois même jusqu'à près de deux grammes.

Or, le baryum peut former avec les sulfates du sol une combinaison presque insoluble, le sulfate de baryum et entraver ainsi leur absorption par les racines.

4° La teneur des plantes en soufre est supérieure

à celle qu'on trouve par les anciennes méthodes d'analyse. Par conséquent, les plantes enlèvent au sol plus de soufre qu'on ne le supposait jusqu'à ces derniers temps.

5° De l'étude de l'influence du soufre sur l'*Aspergillus niger*, aussi bien que sur le maïs, il ressort que dans un milieu privé de soufre ces végétaux ne se développent presque pas. Le soufre est donc bien indispensable pour assurer les fonctions vitales des plantes.

6° L'addition de doses croissantes de soufre au milieu privé de ce métalloïde, et cela jusqu'à une certaine limite (100 mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif pour l'*Aspergillus* et 50 mgr. par litre pour le maïs) se traduit par une amélioration de rendement.

7° Parmi les composés sulfurés essayés : hyposulfite de potassium, sulfocyanate de potassium, sulfourée, cystine et sulfates, seuls la cystine et les sulfates sont bien assimilés par les plantes, les sulfates l'étant le plus. Les trois autres sels sont (à la dose de 10 et 50 mgr. pour 200 cmc. de liquide nutritif pour l'*Aspergillus* et de 10 à 30 mgr. par litre pour le maïs) beaucoup moins bien assimilés.

Passant au point de vue pratique, il est logique de supposer, d'après tous ces résultats, que l'apport d'engrais sulfatés aux terres les plus dépourvues de soufre exercerait une influence heureuse sur le rendement des récoltes.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Agulhon*. — Recherches sur la présence et le rôle du bore chez les végétaux. Thèse Sc. Paris, 1910.
2. *André*. — Chimie agricole 1924, Chimie végétale, t. II, p. 209, 216, 219 et 225.
3. *Ames et Richmond*. — Effect of sulfofication and nitrification on rock phosphate (Soil Sc., v. 6, p. 351, 1918).
4. *Ames et Boltz*. — Effect of sulfofication and nitrification on potassium and other soil constituents (Soil Sc., v. 7, p. 183 1919).
5. *Asboth*. — Neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen (Chem. Zeitung, t. 19, p. 2040, 1895).
6. *Barlou*. — On the losses of sulphur in charring and in ashing plant substances ; and on the accurate determination of sulphur in organic substances (J. amer. chem. Soc., t. 26, p. 341, 1904).
7. *Benedict*. — The estimation of total sulphur in urine (J. biol. Chem., t. 6, p. 363, 1909).
8. *Berthelot et André*. — Sur l'état du soufre et du phosphore dans les plantes, la terre et le terreau et leur dosage (C. R. Ac. Sc., t. 105, p. 1217, 1887 et Ann. Ch. Ph., 6^e série, t. 15, p. 119, 1888).
9. — Sur la présence et sur le rôle du soufre dans les végétaux (C. R. Ac. Sc., t. 112, p. 122, 1891).

10. *Berthier*. — Analyses des cendres de diverses espèces de bois
(Ann. Ch. Ph., 2^e série, t. 32, p. 240, 1826).
11. *Bertrand (G)*. — Le dosage du soufre dans le caoutchouc
vulcanisé (le caoutchouc et la gutta-percha, 4^e année,
p. 1201, 1907).
12. — Sur l'importance du soufre comme engrais (C. R. Ac.
d'Agric., t. 13, p. 146, 1927).
13. — Sur l'importance du soufre comme matière fertilisante
(Bull. Agric. de la Soc. d'Encourag. à l'Agric., p. 19,
mars 1927).
14. — Sur l'extraordinaire sensibilité de l'*Aspergillus niger* vis-
à-vis du manganèse (Bull. Soc. Chim., 4^e série, t. 11,
p. 403, 1912).
15. *Bertrand (G.) et Silberstein (L.)*. — Sur le dosage du soufre
contenu dans la terre arable (Bull. Soc. Chim., t. 41-42,
p. 950, 1927 ; Ann. Sc. Agr. fr. et étr., n^o 1, p. 71, 1927 et
C. R. Ac. Agric., t. 13, p. 512, 1927).
16. — Sur la teneur en soufre total de la terre arable (C. R. Ac.
Sc., t. 184, p. 1388, 1927 ; C. R. Ac. Agric., t. 13, p. 690,
1927 et Bull. Soc. Chim., t. 41-42, p. 1380, 1927).
17. — Sur la présence ordinaire du baryum, et probablement
du strontium dans la terre arable (C. R. Ac. Sc., t. 186,
p. 335, 1928 et C. R. Ac. Agric., t. 14, p. 199, 1928).
18. — Sur les proportions de baryum contenus dans la terre
arable (C. R. Ac. Sc., t. 186, p. 477, 1928 et C. R. Ac.
Agric., t. 14, p. 258, 1928).
19. *Bosinelli*. — Action du soufre libre sur la végétation (Staz.
Sperim. Agr. Italiane, v. 48, p. 175, 1915 ; in Bull. Inst.
int. d'agr. Rome, n^o 7, p. 1000, 1915).
20. *Boullanger*. — Action du soufre en fleur sur la végétation
(C. R. Ac. Sc., t. 154, p. 369, 1912).

21. *Boullanger et Dugardin*. — Mécanisme de l'action fertilisante du soufre (C. R. Ac. Sc., t. 155, p. 327, 1912).
22. *Brioux et Guerbé*. — Evolution du soufre dans le sol, étude de son oxydation (C. R. Ac. Sc., t. 156, p. 1476, 1913).
23. — L'action fertilisante du soufre. Son évolution dans le sol (Ann. Sc. Agr. Fr. et Etr., t. 2, p. 385, 1913).
24. *Brown et Kellogg*. — The determination of the sulfofying power of soils (J. of biol. Chem., t. 21, p. 73, 1915).
25. *Brown et Warner*. — The production of available phosphorus from rock phosphate by composting with sulfur and manure (Soil Sc., t. 4, p. 269, 1917).
26. *Chancrin et Desriot*. — Influence du soufre sur la végétation des pommes de terre et des betteraves (Journ. Agr. Pratique, p. 365, 1912).
27. *Chatin*. — Etudes expérimentales sur l'action des sels, des bases, des acides et des matières organiques sur la végétation (C. R. Ac. Sc., t. 35, p. 786, 1852).
28. — Recherches expérimentales relatives à l'action qu'exercent sur la végétation les sels, etc., employés à équivalents chimiques égaux (C. R. Ac. Sc., t. 38, p. 269, 1854).
29. *Chauzit*. — Sur l'action fertilisante du soufre (C. R. Ac. d'Agric., t. 7, p. 492, 1921).
30. *Coupin*. — Sur l'assimilation du soufre par le *Sterigmato-cystis nigra* (C. R. Soc. biol., t. 55, p. 406, 1903).
31. *Czapek*. — Biochemie der Pflanzen (2^e éd., 1920, p. 353, 357, 380, 412 et 419).
32. *Davy*. — Chimie agricole (v. I, p. 18 et 136, 1819).
33. *Debus*. — Ueber die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen (Ann. Chem. u. Pharm., t. 76, p. 88, 1850).

34. *Demarçay*. — Sur la présence dans les végétaux du vanadium, du molybdène et du chrome (C. R. Ac. Sc., t. 130, p. 91, 1909).
35. *Demolon*. — Sur l'action fertilisante du soufre (C. R. Ac. Sc., t. 154, p. 524, 1912).
36. — Recherches sur l'action fertilisante du soufre (C. R. Ac. Sc., t. 156, p. 725, 1913).
37. *Disulfait*. — La baryte et la strontiane (Ann. Ch. Ph., 5^e s., t. 15, p. 540, 1878).
38. *Dworzak*. — Baryt unter den Aschenbestandtheilen des aegyptischen Weizen (Landw. Vers. Stat., t. 17, p. 398, 1874).
39. *Eckard*. — Baryt. ein Bestandtheil der Asche des Buchenholzes (Ann. d. Chem., t. 100, p. 294, 1856).
40. *Engelbach*. — Zur Nachweisung des Baryts und Strontians in Kalksteinen (Ann. d. Chem., t. 123, p. 255, 1862).
41. *Forschhammer*. — Ueber den Einfluss des Kochsalzes auf die Bildung der Mineralien (Poggend. Ann., t. 95, p. 60, 1855).
42. *Guittonneau*. — Sur la formation d'hyposulfites aux dépens du soufre par les micro-organismes du sol (C. R. Ac. Sc., t. 180, p. 1142, 1925).
43. — Sur la transformation du soufre en sulfate par voie d'association microbienne (C. R. Ac. Sc., t. 181, p. 261, 1925).
44. — Sur l'oxydation microbienne du soufre (C. R. Ac. Sc., t. 182, p. 661, 1926).
45. *Headden*. — Titanium, baryum, strontium and lithium in certain plants (Agr. Exp. Stat. Colorado Coll. Bull. n° 267, 1921).
46. *Hillebrand*. — The wide-spread occurrence of baryum and

- strontium in silicate rocks (J. amer. Chem. Soc., t. 16, p. 81, 1894).
47. *Hornberger*. — Ueber das Vorkommen des Baryums in der Pflanze und im Boden (Landw. Vers. Stat., t. 51, p. 453, 1899).
48. *Javillier*. — Recherches sur la présence et le rôle du zinc chez les végétaux. Thèse Sc., Paris, 1908.
49. *Joffe et Mac Lean*. — Biochemical sulfur oxidation as a means of improving alkali soils (Sciences, v. 58, p. 53, 1923 ; in Bull. Inst. int. d'agr. Rome, p. 969, 1923).
50. *Knop*. — Analysen vom Nilabsatz (Land. Vers. Stat., t. 17, p. 65, 1874).
51. *Levis*. — Des cultures artificielles et de l'influence du soufre en physiologie végétale. Thèse Doctorat, Lille, 1925.
52. *Lipman*. — Suggestions concerning the terminology of soil bacteria (Bot. Gaz., p. 454, 1911).
53. — The value of sulfur in soil improvement and crop production (Ind. and Eng. Chem., v. 16, p. 250, 1924).
54. *Lipman, Mac Lean et Lint*. — Sulfur oxidation in soils and its effects on the availability of mineral phosphate (Soil. Sc., v. II, p. 499, 1916).
55. — The oxidation of sulfur in soils as a means of increasing the availability of mineral phosphate (Soil. Sc., v. I, p. 533, 1916).
56. *Lutterkorth*. — Kohlensäurer Baryt, ein Bestandtheil des Sandsteins in der Gegend von Göttingen (Ann. d. Chem., t. 100, p. 296, 1856).
57. *Malaguti et Durocher*. — Recherches sur la répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal (C. R. Ac. Sc., t. 43, p. 384, 1856).
58. *Martin*. — A comparaison of inoculated and uninoculated

- sulfur for the control of potato scab (Soil Sc., v. 11, p. 75, 1921).
59. *Mayer (Ad.)*. — Untersuchungen über die alkoholische Gährung. Heidelberg, 1869.
60. *Mazé*. — Sur la chlorose expérimentale du maïs (C. R. Ac. Sc. t. 153, p. 902, 1911).
61. — Détermination des éléments minéraux rares nécessaires au développement du maïs (C. R. Ac. Sc., t. 160, p. 211, 1915).
62. *Mitscherlich*. — Auffindung von Baryterde im Feldspath (Poggend. Ann., t. 111, p. 351, 1860).
63. *Neller*. — Effect of sulfur upon nitrogen content of legumes (Ind. Engin. Chem., v. 18, p. 72, 1926).
64. *Nicolas (E.) et (G.)*. — Observations sur l'influence de l'urée, de la sulfo-urée sur les végétaux supérieurs (C. R. Ac. Sc., t. 180, p. 1286, 1925).
65. *Nicolas (G.)*. — Contribution à l'étude du mécanisme de l'action fertilisante du soufre (C. R. Ac. Sc., t. 172, p. 85).
66. *Pasteur*. — Mémoire sur la fermentation alcoolique (Ann. Ch. Ph., 3^e s., t. 58, p. 323, 1860).
67. *Pfeffer*. — Physiologie végétale, trad. fr. Friedel, t. I, p. 432, 1904.
68. *Pfeiffer et Simmermacher*. — Beitrag zur Wirkung des Schwefels auf die Pflanzen production (Fühling. Landw. Zeit., t. 64, p. 243, 1915 ; in Bull. Inst. int. d'agr. Rome, p. 1125, 1915).
69. *Pierre (Isidore)*. — Nouveaux essais relatifs à l'influence des sulfates sur le rendement des prairies artificielles à base de légumineuses (Ann. Ch. Ph., 3^e s., t. 36, p. 61, 1852).
70. *Raulin*. — Etudes chimiques sur la végétation. Thèse Sc., Paris, 1870.

71. *Reimer*. — Le soufre comme engrais pour la luzerne (in Bull. Inst. int. d'agr. Rome, p. 1756, 1915).
72. *Robert (Mlle)*. — Recherches sur le rôle physiologique du calcium chez les végétaux. Thèse Sc., Paris, 1915.
73. *Roberto*. — Effet du soufre sur la culture de la pomme de terre (El Agricultor Santiago, juin 1916 ; in Bull. Inst. int. d'agr. Rome, p. 1541, 1916).
74. *Russel*. — On a new method of estimating sulfur (J. of chem. Soc. of London, t. 7, p. 212, 1854).
75. *Sabaschnikoff*. — Nouvelles recherches sur l'action fertilisante du soufre (J. russe d'agr. exp., 13^e année, p. 817, 1912 ; in Bull. Inst. int. d'agr. Rome, p. 870, 1916).
76. *Scheele*. — Mémoires de Chymie, 1^{re} partie, Dijon 1785, p. 81.
77. *Schreiber*. — The determination of total sulfur in organic matter (J. of amer. chem. Soc., t. 32, p. 977, 1910).
78. *Shedd*. — Influence of sulfur and gypsum on the solubility of potassium in soils and on the quantity of this element removed by certain plants (Soil. Sc., v. 22, p. 335, 1926).
79. — Effect of oxidation of sulfur in soils on the solubility of rock phosphate and on nitrification (J. Agr. Res., v. 18, p. 329, 1919).
80. — Effect of sulfur on different crops and soils (J. Agr. Res., v. 11, p. 91, 1917).
81. *Stern*. — The nutrition of yeast (J. of chem. Soc., t. 75, p. 201, 1899).
82. *Stutzer*. — Die Verwendung von Calciumnitrat bei Oxydations-schmelzen (Zeit. f. Angew. Chem., t. 20, p. 1637, 1907).
83. *Thalau*. — Die Einwirkung von im Boden befindlichen Sulfiten, von Thiosulfat und Schwefel auf das Wachstum der Pflanzen (Landw. Vers. Stat., t. 82, p. 161, 1913).

84. *Tottingham*. — The sulfur requirement of the red clover plant (J. of biol. Chem., v. 36, p. 429, 1918):
85. *Treadwell*. — Manuel de chimie Analytique, 23^e éd. fr., t. II, p. 343.
86. *Vermorel*. — Contribution à l'étude du soufre et des pyrites de fer employés comme engrais (Bull. Soc. nat. Agr. de France, p. 696, 1913).
87. *Warunis*. — Ueber die Bestimmung des Schwefels in Nichte lektrolysen durch ein Schmelzverfahren (Ber. deut. chem. Ges., t. 43, p. 2975, 1910):

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes de dosage du soufre.

CHAPITRE PREMIER. — Méthodes antérieures.....	12
CHAPITRE II. — Méthode employée au cours de ce travail.	

DEUXIÈME PARTIE

Le soufre dans le sol.

CHAPITRE PREMIER. — Evolution et rôle du soufre dans le sol.....	17
I. — Evolution du soufre dans le sol.....	25
II. — Rôle du soufre dans le sol.....	27
CHAPITRE II. — Recherches personnelles sur le soufre con- tenu dans la terre arable.....	30
I. — Teneur en soufre total de la terre arable.....	30
II. — Recherches sur les sulfates préexistants dans la terre arable.....	33
1 ^o Dosage des sulfates préexistants. Difficulté de leur extraction.....	34

2 ^o Présence ordinaire du baryum, et probablement du strontium, dans la terre arable.....	36
---	----

TROISIÈME PARTIE

Le soufre chez les végétaux.

CHAPITRE PREMIER. — Présence du soufre chez les végé- taux.....	42
I. — Historique.....	42
II. — Recherches personnelles.....	46
CHAPITRE II. — Influence du soufre sur les végétaux in- férieurs.....	52
I. — Historique.....	52
II. — Recherches personnelles.....	54
CHAPITRE III. — Influence du soufre sur les végétaux su- périeurs.....	62
I. — Historique.....	62
II. — Recherches personnelles.....	72
CONCLUSIONS.....	85
BIBLIOGRAPHIE.....	87

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La nitrification

Vu et approuvé :

Paris, le 16 mars 1928

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

